

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE MINAS Y ENERGÍA

Titulación: **GRADUADO EN INGENIERÍA DE LA ENERGÍA**

Itinerario: **Gestión y Aprovechamiento Energético**

PROYECTO FIN DE GRADO

**ESTUDIO DE UNA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE METANOL
VERDE A PARTIR DE LA HIDROGENACIÓN DEL CO₂**

Guillermo Salamanca de Federico

Fecha

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE MINAS Y ENERGÍA

Titulación: **GRADO EN INGENIERÍA DE LA ENERGÍA**

Itinerario: **Gestión y Aprovechamiento Energético**

Realizado por

Guillermo Salamanca de Federico

Dirigido por

Marcelo Fabian Ortega Romero

Departamento

Energía y Combustibles

Fecha:.....

Agradecimientos

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han contribuido a la realización de mi proyecto de fin de grado de manera directa o indirecta. Todos aquellos que me han apoyado durante toda mi carrera universitaria tanto en los buenos como en los peores momentos.

En primer lugar, quiero agradecer a mis padres, que han sido el pilar más importante a lo largo de mi vida. Ambos han desempeñado un papel vital para que haya podido realizar con éxito mi formación universitaria. Su apoyo diario me ha permitido superar los diferentes obstáculos que me he encontrado durante estos últimos años.

En segundo lugar, quiero expresar mi gratitud a mis hermanas Inés y Lucía por ser un apoyo constante en mi vida. Su compañía a lo largo de toda mi vida me ha hecho crecer como persona en lo personal y lo académico. Sus innumerables consejos me han proporcionado una mejor visión de la realidad.

Agradezco también a mi tutor del TFG, Marcelo. En primer lugar, por haber accedido a ser mi tutor de mi proyecto que para mí supone un gran gesto. Pero sobre todo, por guiarme de la manera que lo ha hecho, por su orientación experta fruto de su amplia experiencia en este sector, su apoyo constante y valiosos comentarios a lo largo de todo el proceso de investigación. Su dedicación y paciencia han sido fundamentales para el éxito de este proyecto.

Un agradecimiento especial a todos mis amigos que he podido hacer durante estos cuatro años de carrera, y a todas aquellas personas que he podido conocer gracias a la universidad. Son una pieza clave en estos últimos años de mi vida que me han contribuido en mi desarrollo personal.

Este proyecto no hubiera sido posible sin el esfuerzo conjunto de todos los que mencioné anteriormente. Gracias por ser parte de este viaje académico y por compartir este logro conmigo.

¡Gracias de corazón!

Índice:

I-Objetivos y Alcance	I
II-Procesos de captura de CO₂	4
2.1 Captura de CO₂	4
2.1.1 Captura postcombustión	4
2.1.1.1 Absorción química	4
2.1.1.2 Absorción física	7
2.1.1.3 Adsorción	9
2.1.1.4 Separación por membranas	11
2.1.1.5 Separación criogénica	13
2.1.2 Captura precombustión	14
2.1.2.1 Reformado con vapor de gas natural (SMR).....	14
2.1.2.2 Gasificación del carbón y derivados de petróleo.....	16
2.1.3 Oxycombustión	18
2.1.3.1 Unidad de separación de aire	19
2.1.3.2 Combustión y recirculación de CO ₂	19
2.1.3.3 Limpieza y separación de CO ₂	19
2.2 Estudio económico	20
III-Tecnologías de producción de H₂	22
3.1 Electrólisis del agua	23
3.1.1 Electrolizador alcalino	25
3.1.2 Electrolizador de membrana polimérica (PEM)	26
3.1.3 Electrolizador de óxido sólido (SOEC).....	27
3.2 Almacenamiento y transporte del hidrógeno	29
3.3 Estudio económico	32
IV-Producción de metanol renovable	36

4.1	<i>El metanol y el proceso de hidrogenación del CO₂</i>	36
4.2	<i>Aplicaciones del metanol</i>	38
4.3	<i>Reactores y catalizadores en el proceso de hidrogenación</i>	41
4.4	<i>Resultado final</i>	46
V-Análisis económico		50
5.1	<i>Coste de producción</i>	52
5.2	<i>Coste del catalizador</i>	53
5.3	<i>Mano de obra</i>	54
5.4	<i>Ingresos</i>	54
5.5	<i>Estimación del VAN y la TIR</i>	55

ÍNDICE DE FIGURAS:

FIGURA 1: ESQUEMA DEL PROCESO DE ABSORCIÓN QUÍMICA [2]	6
FIGURA 2: ESQUEMA SIMPLIFICADO DEL PROCESO DE SELEXOL [5]	9
FIGURA 3: ESQUEMA DEL PROCESO DE ADSORCIÓN EN UNA COLUMNA DE ADSORCIÓN [9]	10
FIGURA 4: ESQUEMA SIMPLIFICADO DEL FUNCIONAMIENTO DE UNA MEMBRANA INORGÁNICA [13]	12
FIGURA 5: PROCESO DE REFORMADO CON VAPOR DE GAS NATURAL [14]	15
FIGURA 6: GASIFICADOR DE LECHO FICHO (A CONTRACORRIENTE) [18]	17
FIGURA 7: DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO DE OXYCOMBUSTIÓN [19]	18
FIGURA 8: GRÁFICO DEL NIVELADO DEL COSTE (USD/TONELADA) DE CAPTURA DE CO ₂ POR SECTOR Y POR CONCENTRACIÓN DE CO ₂ FUENTE: IEA, 2019	21
FIGURA 9: ETAPAS DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO RENOVABLE [22]	23
FIGURA 10: ELECTROLIZADOR ALCALINO [25]	26
FIGURA 11: ELECTROLIZADOR DE MEMBRANA POLIMÉRICA (PEM) [25]	27
FIGURA 12: ELECTROLIZADOR DE ÓXIDO SÓLIDO (SOEC) [25]	28
FIGURA 13: CILINDRO DE ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO A ALTA PRESIÓN [27]	30
FIGURA 14: MOLÉCULA DE METANOL	36
FIGURA 15: ESQUEMA DE LA PRODUCCIÓN DE METANOL A PARTIR DE GAS DE SÍNTESIS [32]	37
FIGURA 16: GRÁFICA DE LA DEMANDA DE METANOL EN 2016	39
FIGURA 17: ESTRUCTURA DEL DME	40
FIGURA 18: REACTOR ADIABÁTICO [35]	41
FIGURA 19: REACTOR TIPO QUENCH [35]	42
FIGURA 20: REACTOR ISOTÉRMICO [35]	42
FIGURA 21: ESTRUCTURA DEL CATALIZADOR Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ [36]	44
FIGURA 23: ESTRUCTURA DEL CATALIZADOR Pd/ZnO	45
FIGURA 25: DIAGRAMA DE OPERACIÓN DEL REACTOR LURGI DE PRODUCCIÓN DE METANOL [41]	47
FIGURA 26: DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE METANOL	48
FIGURA 27: ESTIMACIÓN DE LOS COSTES DE PRODUCCIÓN DE METANOL VERDE FUENTE: IEA	53
FIGURA 29: EVOLUCIÓN DE LOS INGRESOS EN MILLONES DE EUROS DE LA CENTRAL	55

ÍNDICE DE TABLAS:

TABLA 1. PARÁMETROS DE LOS GASTOS DE CAPITAL (CAPEX)	33
TABLA 2. CÁLCULO DEL COSTE DE CAPITAL (CAPEX)	34
TABLA 3. COSTE DE OPERACIÓN Y MANTENIMIENTO (OPEX).....	34
TABLA 4. CÁLCULO DEL LCOH.....	35
TABLA 5. PROPIEDADES DEL CATALIZADOR Cu/ZNO/AL ₂ O ₃	44
TABLA 6. DATOS DE OPERACIÓN DEL REACTOR LURGI (CHEN ET AL., 2011).....	47
TABLA 7. COSTES DE PRODUCCIÓN DE LA CAPTURA DE CO ₂ Y DE LA PRODUCCIÓN DE H ₂	52
TABLA 8. COSTE DE MANO DE OBRA. FUENTE: IRENA.....	54
TABLA 9. CÁLCULO DEL VAN Y DE LA TIR FUENTE: IRENA	56

RESUMEN:

El presente trabajo aborda una alternativa renovable a los combustibles fósiles. En el último siglo, la preocupación el cambio climático y por la creciente escasez de fuentes fósiles para la producción de combustibles ha aumentado. El metanol verde es una potencial alternativa a este problema. La producción de metanol verde se basa en la hidrogenación del dióxido de carbono previamente capturado. Para que el metanol final producido se pueda denominar metanol verde, todas las fuentes y procesos que se han llevado a cabo para su producción deben de provenir de fuentes renovables.

En primer lugar, se explica las diferentes tecnologías de captura de CO₂ que existen en la industria. Existen tres principales: la captura de precombustión, la captura de postcombustión y la oxicomustión.

En segundo lugar, se detallará como se obtiene el hidrógeno renovable para la hidrogenación del CO₂. En este caso consiste en la electrólisis del agua. Hoy en día es la tecnología pionera en este ámbito.

En último lugar, se explicará todo el proceso de la producción de metanol, escogiendo así la tecnología de captura de CO₂ más adecuada a este proyecto, así como el tipo de reactor y catalizador para llevar a cabo la producción de metanol. Se realizará también un análisis económico de los costes que puede suponer este tipo de proyectos.

Este trabajo pretende contribuir al conocimiento sobre una nueva alternativa a los combustibles fósiles, para resaltar sus ventajas hacia la transición energética.

ABSTRACT:

This thesis addresses a renewable alternative to fossil fuels. In the last century, concern about climate change and the increasing scarcity of fossil fuel sources has grown. Green methanol is a potential alternative to this problem. Green methanol production is based on the hydrogenation of previously captured carbon dioxide. For the final methanol produced to be called green methanol, all sources and processes that have been carried out for its production must come from renewable sources.

Firstly, the different CO₂ capture technologies that exist in the industry are explained. There are three main ones: pre-combustion capture, post-combustion capture and oxycombustion.

Secondly, it will detail how renewable hydrogen is obtained for CO₂ hydrogenation. In this case it consists of the electrolysis of water. This is currently the pioneering technology in this field.

Finally, the whole process of methanol production will be explained, thus choosing the most suitable CO₂ capture technology for this project, as well as the type of reactor and

catalyst to carry out the methanol production. An economic analysis of the costs that this type of project may entail will also be carried out.

This study aims to contribute to the knowledge about a new alternative to fossil fuels, to highlight its advantages towards the energy transition.

Glosario

CO₂: Dióxido de carbono

H₂: Dihidrógeno

MEA: monoetanolamina

H₂S: ácido sulfhídrico

MEA₂CO₃: carbonato de dietanolamina

MEA₂S: sulfuro de dietanolamina

DEA: dietanolamina

DEA₂CO₃: dietilamonio carbonato

MDEA: metildietanolamina

DEPG: Dimetiléter polietilenglicol

ASU: Unidad de separación de aire

IEA: Agencia Internacional de la Energía

IRENA: Agencia Internacional de las Energías Renovables

LCOH: Levelized Cost of Hydrogen

DOCUMENTO N°1:

MEMORIA

I-Objetivos y Alcance

❖ Objetivos:

El presente trabajo tiene como objetivo profundizar en el estudio de nuevas alternativas a los combustibles fósiles. En este caso, el estudio realizado se centrará en la producción de metanol verde mediante la hidrogenación del CO₂. El objetivo principal es encontrar las mejores tecnologías a nivel técnico y económico.

Estudiar las diferentes tecnologías existentes en cuanto a captura de CO₂. Se estudiará exhaustivamente los aspectos tecnológicos y económicos identificando las ventajas y desventajas de cada una de ellas con el fin de elegir la que mejor se adapte a nuestro objetivo.

Asimismo, se estudiará la tecnología de electrólisis del agua para la producción de hidrógeno verde. Se estudiará en qué medida esta tecnología es favorable para este proyecto. También se revelarán sus limitaciones técnicas.

Investigar de la misma manera que tipo de reactor y catalizador se adapta mejor a este estudio, y así estudiarlo con profundidad.

En resumidas cuentas, con este proyecto se pretende dar visibilidad a nuevas tecnologías para nuestro planeta. La industria avanza cada vez más rápido y hemos de adaptarnos a ello. Este proyecto puede servir como incentivo a la transición energética y abrir camino a nuevas oportunidades industriales.

❖ Alcance:

Este proyecto es de carácter puramente teórico. Tiene como función la elaboración de un diseño teórico detallado para una planta de producción de metanol verde. Se basa en la búsqueda e investigación minuciosa de tecnologías para lograr nuestro objetivo. Los cálculos y estimaciones realizados en este proyectos son aproximados, dado que se trata

de un estudio teórico y se han podido realizar errores en los cálculos. Sirve para ilustrar en que consistiría un proyecto de este calibre que serviría como base para la consecución de una planta de este calibre.

La investigación se centrará en la aplicación de principios teóricos y conocimientos técnicos para conceptualizar una instalación eficiente y sostenible destinada a la producción de metanol verde.

II-Procesos de captura de CO₂

2.1 Captura de CO₂

En las últimas décadas se ha incrementado las emisiones de gases contaminantes, entre ellos el dióxido de carbono (CO₂). A pesar de ser un gas fundamental en el ciclo de la vida en la Tierra, su presencia en abundancia en la atmósfera se ha convertido en un tema de preocupación global en el último siglo. Este compuesto químico, generado en múltiples procesos naturales y humanos, desempeña un papel crucial en el efecto invernadero y, por consiguiente, en el cambio climático. Su excesiva presencia en la atmósfera es debida a la quema de combustibles fósiles, la deforestación y las actividades industriales. Debido a la creciente preocupación por el cambio climático, se ha impulsado una búsqueda incansable de soluciones para la reducción de emisiones de CO₂. Entre algunas soluciones, las tecnologías de captura de CO₂ es una de las más esperanzadoras ya que permiten atrapar y almacenar el dióxido de carbono con el fin de usarlo para otros fines industriales como es la producción de metanol. Actualmente existen tres tecnologías de captura de CO₂: la captura postcombustión, la captura precombustión y la oxicombustión. En este apartado veremos las diferentes tecnologías de captura de CO₂:

2.1.1 Captura postcombustión

La tecnología de postcombustión se basa en capturar el CO₂ a la salida del proceso de combustión del combustible, normalmente en la chimenea. Para ello existen varios métodos de captura. Se distinguen cuatro métodos distintos: la absorción (química y física), la adsorción, la separación por membranas y la separación criogénica.

2.1.1.1 Absorción química

La absorción química es el método más utilizado en la captura de postcombustión dado su desarrollo avanzado y su viabilidad. Existen muchas tecnologías basadas en la

absorción, pero la más empleada es la absorción con aminas debido a su capacidad de remoción, bajo costo, flexibilidad en el diseño y operación en el proceso. Este método consiste en la reversibilidad de las reacciones de neutralización ácido-base de los solventes acuosos. Para llevarse a cabo, se utilizan solventes de carácter alcalino que presentan al menos un grupo amino y un hidroxilo. Se dividen en aminas primarias, secundarias y terciarias.

De las primarias, la monoetanolamina (MEA) es la más destacada. Es la más corrosiva especialmente si la concentración excede en un 30% de aminas, es por eso que debe suministrarse en bajas concentraciones (10%-20%), y en cargas de gas ácido de hasta 0,5 mol/mol. A pesar de esto, sigue siendo el solvente más utilizado en corrientes de gas que contengan bajas concentraciones de H₂S y CO₂. Su bajo peso molecular, su alta alcalinidad y reactividad son ventajas que compensan sus desventajas. Otra alternativa a la MEA, es la diglicolamina (DGA) que presenta una menor corrosividad que la MEA y por lo tanto se usa en concentraciones de 40 – 70 %. Las reacciones que tienen lugar en este proceso son las siguientes:

- $\text{CO}_2 + 2\text{MEA} \rightarrow \text{MEA}_2\text{CO}_3$
- $\text{H}_2\text{S} + 2\text{MEA} \rightarrow \text{MEA}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$

De las aminas secundarias se podría destacar la dietanolamina (DEA). Es usada en rangos de concentración de entre 25% y 35% en peso, y en cargas limitadas entre 0,3 - 0,35 mol/mol. La DEA es notablemente menos corrosiva que la MEA. El calor de reacción en las DEA es alrededor de un 20% menos que en el caso de la MEA. En general este solvente, no es un buen recurso para gases con un alto porcentaje de CO₂, ya que, para los gases contaminantes, requiere una destilación al vacío lo que alargaría el proceso. Las reacciones que tienen lugar en el proceso con este solvente son las siguientes:

- $\text{CO}_2 + 2\text{DEA} \rightarrow \text{DEA}_2\text{CO}_3$
- $\text{H}_2\text{S} + \text{DEA} \rightarrow \text{DEA-H}_2\text{S}$

La principal amina terciaria que se usa como solvente es la metildietanolamina (MDEA). Se trata de un solvente muy selectivo hacia el H₂S en presencia de CO₂. Esto se traduce en que este solvente es capaz de reducir de manera prácticamente total la concentración de H₂S en el gas tratado sin cambiar la concentración de CO₂. Además de esto, al tener una baja presión de vapor, se usa en concentraciones de entre 20% y 50% en peso. Este

tipo de aminas es muy concreto y se utiliza en procesos específicos. La reacción química que tiene lugar con este solvente es:

- $\text{CO}_2 + \text{MDEA} \rightarrow \text{MDEA-CO}_2$
- $\text{H}_2\text{S} + \text{MDEA} \rightarrow \text{MDEA-H}_2\text{S}$

Las características de cada tipo de amina son diferentes es por eso por lo que la elección del tipo de amina dependerá de las condiciones específicas del proceso de absorción y de las propiedades del gas que se esté tratando. Debido a su alta corrosividad, se deberá emplear materiales resistentes a la corrosión.

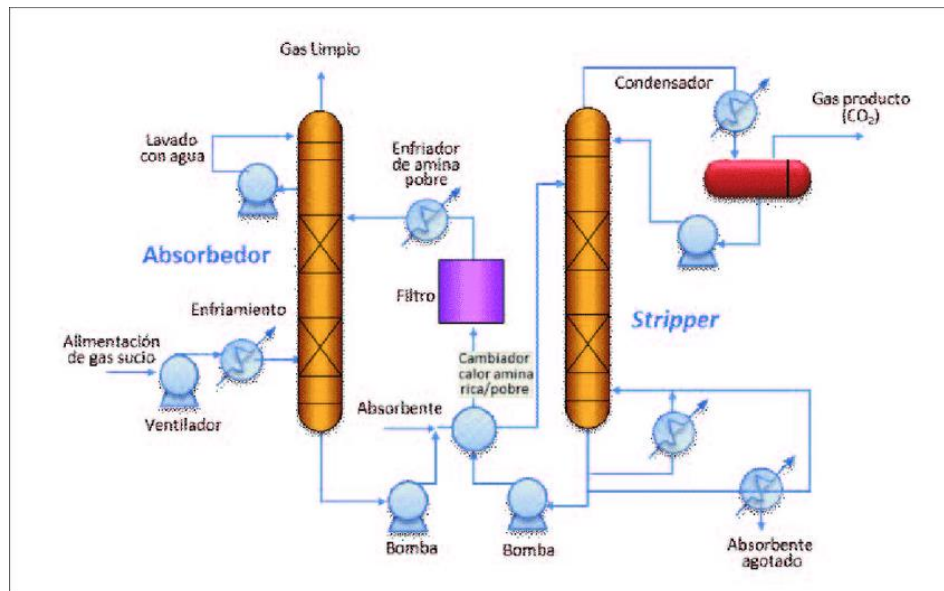


Figura 1. Esquema del proceso de absorción química [2]

En el proceso de absorción química, los gases procedentes de la combustión se enfrían antes de entrar a la torre de absorción. Una vez enfriados, se inyectan a la torre, que se encuentra entre 40 °C y 60 °C, donde entran en contacto a contracorriente con el solvente previamente seleccionado. De esta manera el CO₂ se diluye con el solvente dejando una concentración muy baja en dióxido de carbono. Esta solución fluye a la parte superior de la torre donde es lavada con agua para eliminar las impurezas que el solvente pueda contener. El gas limpio y libre de CO₂ es liberado a la atmósfera. El solvente con el CO₂ absorbido sale por la base de la torre y es dirigido mediante una bomba a la torre de desorción, tras pasar por una etapa de calentamiento. En la torre de desorción, se calienta el solvente entre 100 °C y 140 °C para facilitar la liberación de la mayor parte del CO₂, que es liberado por la parte superior de la torre. Dado que la presión de este proceso es

ligeramente superior a la presión atmosférica, y para la regeneración del solvente se utiliza vapor de agua, el dióxido de carbono que sale, arrastra parte de este vapor con él. Es por esto, que antes abandonar el sistema, el CO₂ pasa por un condensador para recuperar el vapor de agua y recircularlo a la torre de desorción. De esta manera se obtiene una solución de dióxido de carbono altamente concentrada que será comprimido y transportado.

El solvente con baja concentración de CO₂ abandona la torre y el flujo se divide en tres corrientes. La primera se lleva a un calentador para posteriormente recircularla a la torre de desorción y mantener la temperatura. La segunda corriente se dirige a una purga, para eliminar los elementos presentes que se hayan generado durante el ciclo, y posteriormente se redirige a la torre de desorción. La tercera corriente se bombea al intercambiador de calor, para ceder calor al solvente con alta concentración de CO₂. Antes de entrar en la torre de absorción, el solvente pasa por un filtro para eliminar impurezas y enfriado hasta la temperatura óptima y volver a iniciar el ciclo.

Se trata de un ciclo cerrado con pocas pérdidas de carga. Este proceso es el más usado para la captura de CO₂. [6]

2.1.1.2 Absorción física

La absorción física se fundamenta en la absorción de moléculas de gas (CO₂) en un disolvente líquido. La solubilidad de estas moléculas depende en gran parte de las presiones parciales de los gases a capturar. Esta tecnología permite capturar gases ácidos como el H₂S, además del CO₂. Existen varios disolventes que permiten este tipo de captura ya que algunos son capaces de realizar una captura selectiva o simultánea de dichos gases. Se dará uso de un disolvente u otro en función de los objetivos para cada proyecto. Se distinguen los procesos de Selexol, Rectisol, Purisol y la captura con solventes de flúor.

El proceso con Selexol, permite la captura selectiva o simultánea de H₂S y del CO₂ cuando ambos están presentes a altas presiones parciales. Tras su captura, el CO₂ se descarga a presión atmosférica lo que complica el transporte puesto que habría que

comprimirlo antes. Para la captura selectiva se requiere de dos etapas, primero para capturar el H_2S y la segunda para capturar el CO_2 .

En el proceso de la captura selectiva, para capturar el H_2S se utiliza una corriente que contenga un solvente con alto contenido en CO_2 . El gas saliente libre de ácido sulfhídrico llega a la torre de absorción de CO_2 con un solvente bajo en contenido de CO_2 . Durante todo el proceso se usa un solvente a base de DEPG que no reacciona con el gas tratado ni forma sales que lo puedan degradar. Dado que su viscosidad aumenta al reducir la temperatura, el solvente se mantiene a una temperatura baja (entre -18°C Y 175°C) para capturar los gases ácidos. La viscosidad reduce la transferencia de masa. Por otro lado, la presión de vapor del solvente es muy baja y no se necesita equipos alternativos para limitar su pérdida. La temperatura de operación. Por último, este tipo de solvente no es corrosivo ni forma espumas a diferencia de las aminas.

El proceso de Rectisol es similar al proceso de Selexol dado que permite una captura selectiva o simultánea del H_2S y CO_2 . Este proceso es utilizado para gases con poca presencia de hidrocarburos y para tratamiento de gas de síntesis generado durante los procesos de producción de hidrógeno. El solvente utilizado es el metanol que debido a su elevada presión de vapor tiene que operar a temperaturas muy bajas. Normalmente se necesita un sistema de lavado para eliminar partículas que pueda contener el solvente. La principal ventaja es su bajo costo y su disponibilidad a nivel mundial. Pero esta tecnología no deja de ser poco usada al ser más compleja que la mayoría de los procesos de captura en la absorción física.

El proceso de Purisol, es idóneo para la eliminación de H_2S . La afinidad del solvente y el H_2S es del orden de 10 veces superior a la afinidad con el CO_2 . Se utiliza NMP (N-metil-2-pirrolidona) como solvente, que opera a temperatura ambiente o a temperaturas inferiores alrededor de -15°C . Sin embargo, su presión de vapor es superior a la del DEPG, y se necesita un baño de agua para prevenir que la corriente gaseosa transporte partículas de solvente. Se puede evitar el uso de este sistema si el solvente trabaja a temperaturas bajas.

Por último, el proceso de absorción con flúor utiliza un solvente a base de carbonato de propileno. Generalmente, este tipo de tecnología se utiliza en procesos con contenido muy bajo en H_2S . Contrariamente al proceso de Purisol, la afinidad con el CO_2 es muy alta, y muy baja con el H_2S . Para regenerar el solvente, se reduce la presión a la que está

sometido para que las fuerzas de atracción disminuyan considerablemente. Este proceso se aplica normalmente a procesos de generación de hidrógeno mediante precombustión. [5]

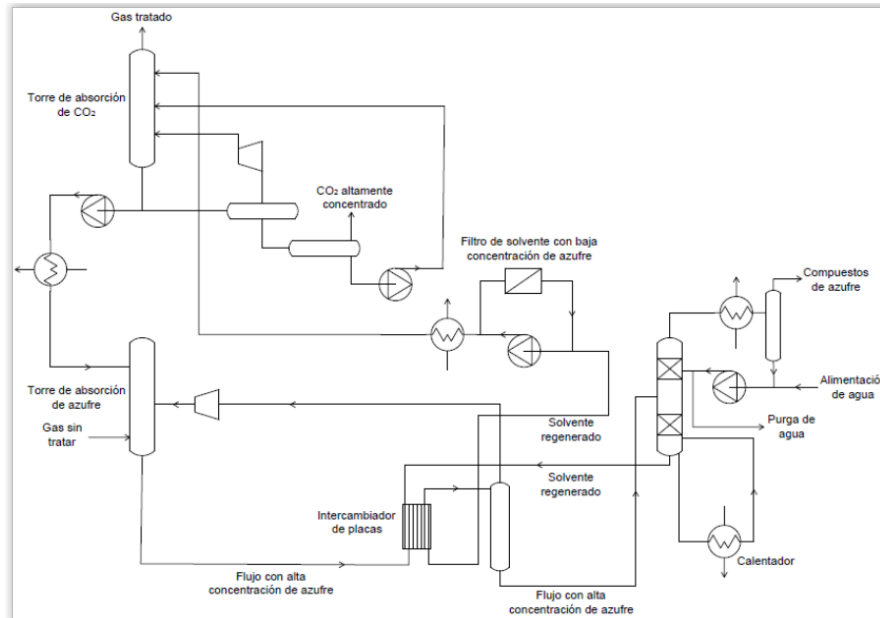


Figura 2. Esquema simplificado del proceso de Selexol [5]

2.1.1.3 Adsorción

Este método es otro de los métodos más utilizados para la captura de CO₂ en los procesos de postcombustión. Se basa en el fenómeno por el cual un sólido o un líquido atrae y retiene en su superficie el dióxido de carbono u otros gases ácidos. Existen dos tipos de adsorción: la fisisorción (o adsorción física), donde se establecen interacciones débiles de tipo Van der Waals, y la quimisorción (o adsorción química), fundamentada en la formación de enlaces covalentes con la superficie. Debido a la formación de estos enlaces, la quimisorción es un fenómeno selectivo contrariamente a la fisisorción. La principal diferencia entre las moléculas adsorbidas es que las especies fisisorbidas conservan su naturaleza química, mientras que las quimisorbidas pueden experimentar cambios en su estructura química [8]. Este proceso se divide en dos etapas: la adsorción y la regeneración operando de manera cíclica.

En el caso de la fisisorción, el adsorbente es un material en estado sólido. En este tipo de adsorción, el proceso se basa en la capacidad de los sólidos para atrapar ciertos gases en

sus poros cuando están sometidos a una presión elevada [5]. Es necesario que en el proceso haya un cierto equilibrio, es por lo que se reduce la presión o se aumenta la temperatura del adsorbente para regenerar el solvente. Este tipo de adsorción ofrece un rango de temperaturas muy amplio que favorece a la regeneración del adsorbente. A diferencia de la quimisorción, la fisisorción se desarrolla en multicapa mediante la formación de capas sucesivas de adsorbato. La Figura 3 nos muestra cómo funciona el proceso de adsorción en una columna de adsorción de manera simplificada. El fluido portador (elemento verde), contiene el adsorbato (elemento azul), es decir el CO₂, que es capturado por el adsorbente (elemento gris).

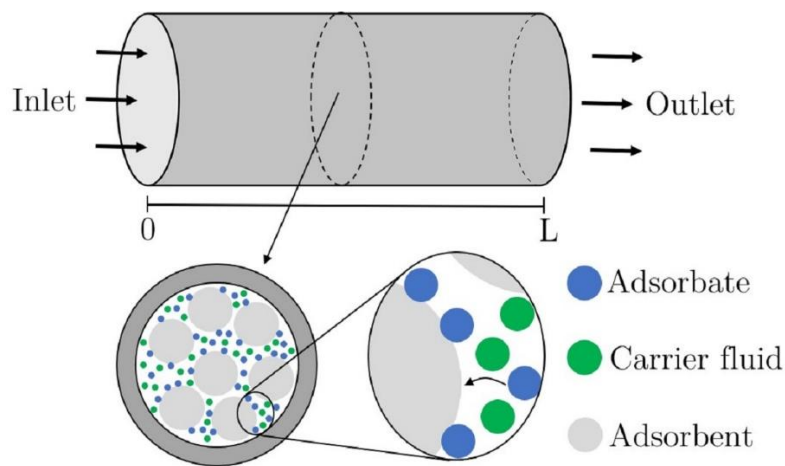


Figura 3. Esquema del proceso de adsorción en una columna de adsorción Fuente: (Investigación, s.f.)

En el caso de la quimisorción, el gas a capturar reacciona con la superficie del adsorbente formando enlaces químicos que se invierten durante la etapa de regeneración. En este caso, la regeneración ha de realizarse por el aumento de temperatura del adsorbente, y a diferencia de la fisisorción, este proceso de regeneración es lento y frena el ciclo de captura de CO₂. Además, dado que la adsorción química se basa en la unión fuerte entre el adsorbato y el adsorbente, es más difícil de revertir y requiere más energía para eliminar las moléculas adsorbidas. Para aumentar la eficiencia de la planta, se procura reducir la diferencia de temperatura entre la etapa de adsorción y regeneración. De igual modo, las características de los solventes en sus superficies también afectan a la eficiencia del proceso. Es por ello que en algunos casos se decide poner en contacto superficies con

especies químicas como las aminas o el carbonato potásico para formar solventes sólidos que ofrecen una mayor capacidad de captura y selectividad del CO₂.

La etapa de regeneración en ambos procesos de adsorción es crucial para el buen funcionamiento de este sistema. El objetivo de esta etapa es devolver al material adsorbente, su capacidad de adsorción original. Al regenerar el material adsorbente, se evita la acumulación de CO₂ permitiendo su reutilización. Es por eso que el material adsorbente debe de tener las características idóneas para que la regeneración se produzca de la manera más eficiente posible. Los materiales más utilizados se caracterizan por grandes áreas superficiales de los poros y se describen a continuación:

- Carbón activo: Es un material microcristalino que proviene de la descomposición térmica de madera, cortezas vegetales, carbón, etc. Goza de una estructura altamente porosa y puede tener poros de diferentes tamaños que favorece a la adsorción. Tiene áreas superficiales de 300 a 1200 m²/g. [10]
- Gel de sílice: Se produce con ácido y una solución de silicato de sodio y posteriormente secada. Se caracteriza por una densidad baja lo que facilita su manipulación y aplicación en la regeneración. Su área superficial es de 600 a 800 m²/g. [10]
- Alúmina activada: Este adsorbente se fabrica activando el óxido de aluminio hidratado calentándolo para extraer el agua. Su área superficial es de entre 200 a 500 m²/g. [10]
- Zeolitas: Se compone de estructuras porosas que las hace excelentes para la adsorción. Tiene una capacidad de intercambio iónico que les permite realizar intercambios iónicos y adsorber selectivamente iones específicos en soluciones acuosas. Se usan mayoritariamente para secado y separación de hidrocarburos.

2.1.1.4 Separación por membranas

El proceso de separación por membranas en la captura de CO₂ en el proceso de postcombustión, implica el uso de membranas selectivas. El gas se hace circular por una cara de la membrana y solo deja pasar el dióxido de carbono, permitiendo posteriormente su almacenamiento. Esta tecnología se basa en la velocidad de difusión de gases en los poros que depende del espesor de la membrana, del tamaño y de la solubilidad de las

moléculas que lo atraviesan. La diferencia de presión parcial es la fuerza impulsora y depende de la permeabilidad de la membrana. En este tipo de procesos, el gas a tratar ha de estar a altas presiones y debe de tener una alta concentración en CO_2 . La selectividad de la membrana es la capacidad que tiene la membrana de retener el gas con menor contenido de CO_2 , es decir, de capturar el mayor CO_2 posible. Para aumentar su eficiencia, existen membranas de multietapa, donde el gas pasa por varias membranas aumentando así su pureza. Existen varios tipos de membranas: orgánicas e inorgánicas.

Las membranas orgánicas son menos utilizadas que las inorgánicas dado que se necesitan etapas de reciclaje para el buen funcionamiento del proceso debido a que este tipo de membranas presentan bajas presiones y selectividad. Son adecuadas para separar el CO_2 del N_2 . Están formadas a partir de materiales derivados de celulosa, polisulfonatos y de poliamidas. [12]

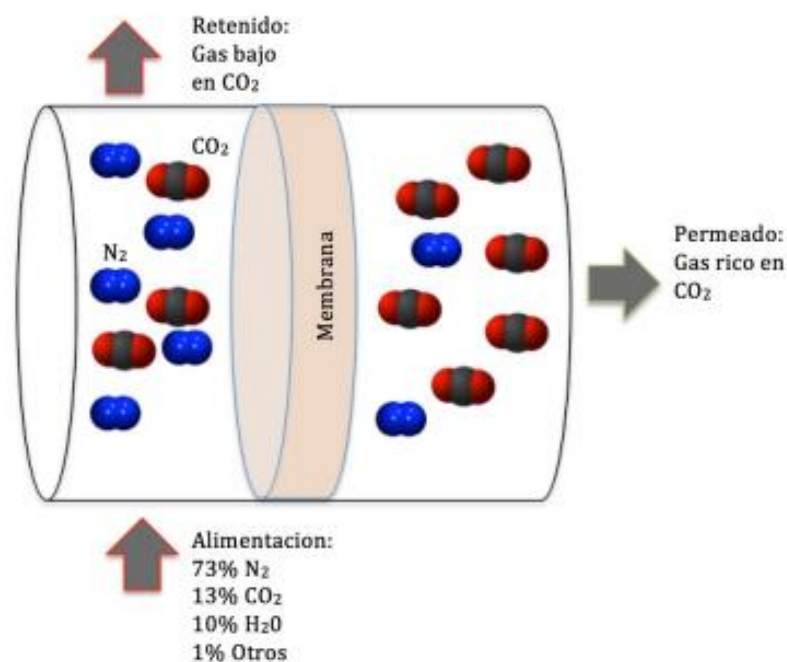


Figura 4. Esquema simplificado del funcionamiento de una membrana inorgánica [13]

Sin embargo, las membranas inorgánicas muestran una resistencia excepcional a altas temperaturas que las hacen muy atractivas para la captura de CO_2 . Pueden ser simétricas o asimétricas. Estas últimas se constituyen con un soporte con grandes poros que disminuyen su tamaño a lo largo de la superficie que les proporcionan una alta

selectividad. Por otro lado, las membranas simétricas cuentan con una estructura homogénea por toda la membrana. Las principales membranas inorgánicas se constituyen de materiales cerámicos, carbono, sílice, zeolita, óxidos y metales. [11]

2.1.1.5 Separación criogénica

La separación criogénica es un proceso que trabaja con bajas temperaturas y altas presiones. Radica en los distintos puntos de ebullición de los componentes de gases de combustión. Gracias a esta tecnología, se puede capturar el CO₂, cuya temperatura de ebullición es de alrededor -78 °C, en estado líquido [7]. Como la temperatura de ebullición del CO₂ y de los diferentes componentes de los gases de combustión son distintas, es posible la captura de CO₂ operando a unas temperaturas y presiones concretas. El desarrollo del proceso criogénico es el siguiente:

El sistema consta de tres etapas: la captura, la recuperación de CO₂ y agua y el enfriamiento. A efectos teóricos suponemos que los gases de escape están únicamente compuestos por nitrógeno, dióxido de carbono y agua.

En la primera etapa, el gas de escape entra en un condensador donde primero se condensa el gas a temperaturas criogénicas. En un principio, el agua se enfría y el condensador se calienta hasta que se llega a la temperatura de rocío del agua y esta se empieza a condensar hasta que abandona el condensador por la parte superior. Seguidamente, con el gas seco obtenido, se continúa enfriando hasta que el CO₂ se condense completamente.

En la segunda etapa, el condensador se encuentra más caliente que al inicio dado que ha absorbido todo el calor del gas del comienzo. Ahora el flujo es dióxido de carbono puro y al entrar en contacto con la parte caliente del condensador, aumenta su temperatura. A la salida del condensador, se obtiene una solución de CO₂ pura, lista para su compresión y transporte. Para recuperar el agua, el agua se evapora con un flujo de gas limpio caliente. [5]

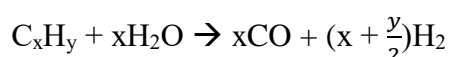
Este sistema de captura de CO₂ es altamente costoso ya que requiere un gran número de equipos. Es utilizada normalmente en aplicaciones industriales.

2.1.2 Captura precombustión

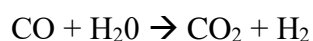
El proceso de precombustión es otra de las tecnologías que se utiliza para capturar CO₂. Se desarrolla en la etapa previa a la combustión. Los sistemas de precombustión se utilizan principalmente para la captura de CO₂, pero también para la producción de H₂. Los métodos más utilizados son el reformado con vapor de gas natural (SMR) y gasificación de carbón y derivados de petróleo. A continuación se detallarán ambas tecnologías.

2.1.2.1 Reformado con vapor de gas natural (SMR)

El método más implementado actualmente es el método SMR que utiliza gas natural como materia prima. En una etapa previa de empezar el proceso, el gas natural de ha de pasar por una etapa de eliminación de impurezas que puedan dañar los catalizadores que se utilizan en este sistema. Una vez eliminadas todas las impurezas, el combustible es sometido a un proceso de oxidación en un catalizador. En el caso del gas natural, esta oxidación se realiza con vapor de agua. También se puede usar O₂ para esta etapa de oxidación, se trataría entonces de oxidación parcial. Para ello el combustible se oxida parcialmente en un gasificador con una presión elevada dándose la siguiente reacción:



La corriente de gas obtenida se compone de monóxido de carbono (CO) y de hidrógeno (H₂). El gas de síntesis es trasladado a otro reactor catalítico denominado shift-CO cuya función es convertir el CO en CO₂. Este reactor usa hierro y cromo como catalizador [5]. Durante esta etapa se genera más H₂ que el ya presente. Este proceso se produce a partir de la fórmula química:



Al final de esta fase, el gas obtenido se compone principalmente de dióxido de carbono y de hidrógeno. Posteriormente, el CO₂ y el H₂ se separan con un método relativamente sencillo. Para ello se utilizan aminas, obteniendo finalmente una solución dióxido de

carbono de alta pureza y una segunda solución de hidrógeno que servirá para fines industriales tales como producir energía eléctrica.

En la Figura 5 se representa de manera simplificada el proceso de reformado con vapor de gas natural obteniendo como productos finales dióxido de carbono e hidrógeno.

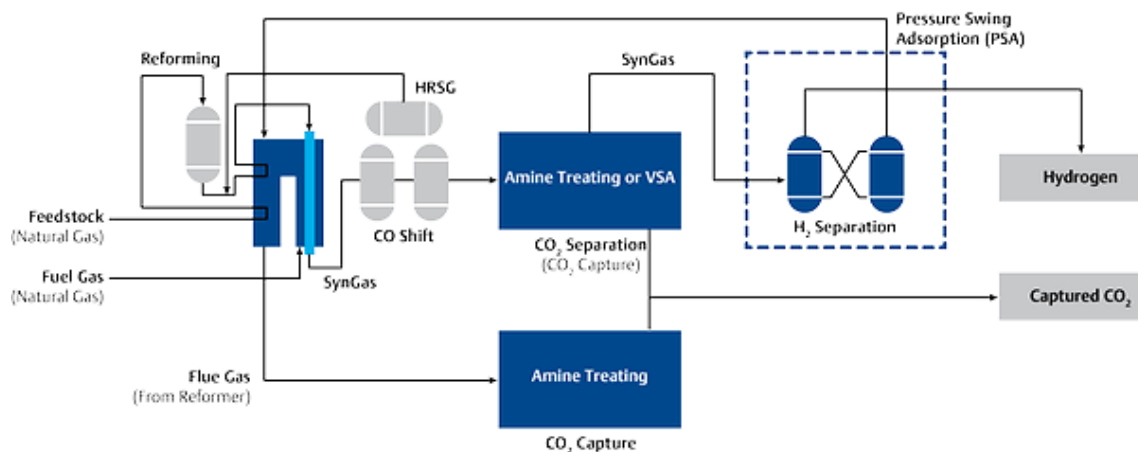
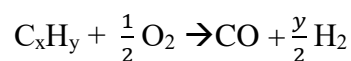


Figura 5. Proceso de reformado con vapor de gas natural Fuente: (Emerson, s.f.)

En el caso del proceso de oxidación parcial, la única diferencia con el caso anterior (oxidación total), se fundamenta en que el oxidante utilizado es el oxígeno (O_2). Esta disparidad acarrea una variación en el reactor shift-CO, donde la reacción que se sigue en este caso es la siguiente:



Las etapas posteriores son las mismas que para la oxidación total. La diferencia entre estas dos variaciones reside en la eficiencia del proceso. La oxidación total llega a eficiencias más altas en torno a 81% mientras que el método de oxidación parcial alcanza una eficiencia de alrededor de 70% [5]. Para el proceso que opera con O_2 como oxidante, se pueden utilizar combustibles de menor calidad, sin embargo, sus equipos requieren de una mayor inversión en cuanto al mantenimiento.

2.1.2.2 Gasificación del carbón y derivados de petróleo

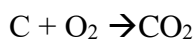
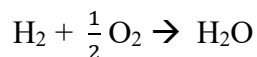
La gasificación del carbón es el otro método de captura de CO₂ en los procesos de precombustión. Se basa principalmente en la transformación del carbón (o de derivados del petróleo) en un gas combustible con bajo poder calorífico según una serie de reacciones químicas que lo permiten a unas temperaturas y presiones determinadas gracias a un agente gasificante. De entre ellos, se distinguen: el aire, el oxígeno y el vapor de agua. El proceso de gasificación consta de tres etapas principales que pueden tener lugar de forma simultánea y secuencial. Se trata de: la pirólisis, la oxidación y la reducción. A continuación, se especifican cada una de ellas.

1- Pirólisis:

En esta primera etapa, el combustible en cuestión, típicamente el carbón, es llevado a un gasificador donde es secado por gases calientes presentes en el interior antes de empezar la pirólisis. El combustible seco, sigue calentándose y comienza a descomponerse dando lugar a una mezcla compuesta por un elemento de sub-coque de carbono, también denominado “char”, junto con vapores a los que se les denomina “alquitranes” y diversos líquidos. Una vez terminada la reacción se pasa a la siguiente etapa.

2- Oxidación:

Una vez rotos los enlaces químicos gracias al calor proporcionado por el gasificador, se mantiene la temperatura de reacción y se proporciona energía que va a consumir las reacciones. Esto es a lo que se denomina la oxidación, que puede ser parcial o total. Las reacciones principales que tienen lugar son las siguientes:



3- Gasificación:

En esta última etapa es donde se forma el gas de combustible final. Cuando se alcanza una temperatura de 700°C aproximadamente, una serie de reacciones químicas forman el gas deseado con todos los elementos formados en las etapas anteriores. En la gasificación se producen gases como el H₂, el CO y CH₄ dejando el gas combustible libre de CO₂.

Existen diferentes tipos de procesos de gasificación en función del tipo de gasificador. Se distinguen el de lecho fijo, de lecho fluidizado, de flujo arrastrado, y gasificación indirecta. Los más comunes son los de lecho fijo (o a contracorriente), donde el carbón se dispone en columna dentro de un cilindro. El carbón entra por la parte superior del cilindro mientras el gas se seca y se calienta provocando de esta manera el ascenso del calor. A medida que el carbón va descendiendo, se realiza su descomposición. En representa un gasificador de lecho fijo.

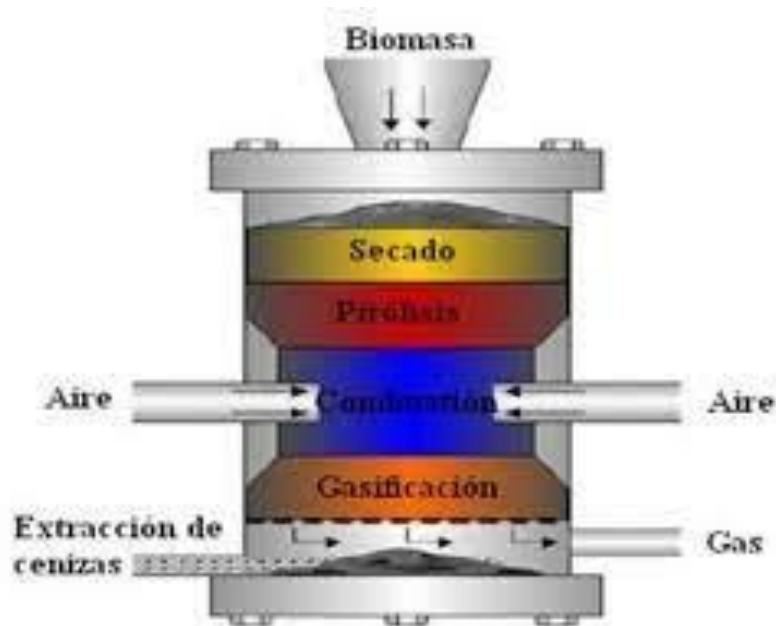


Figura 6. Gasificador de lecho fijo (a contracorriente) [18]

Los métodos explicados anteriormente son las dos principales metodologías de captura de CO₂ en cuanto a tecnologías de precombustión. La ventaja más evidente de dichas tecnologías es que aparte de capturar el CO₂ y contribuir a la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, es capaz de producir hidrógeno para darle un uso industrial, como la producción de energía eléctrica. Por otra parte, el coste de compresión del CO₂ capturado para su posterior transporte, es mucho menos costoso que en las tecnologías de postcombustión dado que el gas ya sale presurizado al estar integrado a un ciclo combinado. No obstante, esta tecnología presenta numerosas desventajas, pero la mayor problemática reside en el uso del gas de síntesis obtenido al contener elevados porcentajes

de H_2 como combustible. La combustión de dicho gas puede dar lugar a dificultades y acarrear fallos en los equipos.

2.1.3 Oxycombustión

El proceso de oxycombustión es el último método que se estudiará en este trabajo en cuanto a las tecnologías de captura de CO_2 . Se trata de la opción menos avanzada a nivel de investigación. Existen algunas centrales de oxycombustión activas, pero la mayoría son proyectos piloto en vía de investigación. Este método se basa en la utilización de oxígeno como oxidante en lugar de aire. Cuando mayor sea la concentración de O_2 , más concentración de CO_2 se capturará a la salida. Este proceso trabaja a temperaturas elevadas por lo que se requiere una corriente de CO_2 de recirculación que servirá como refrigerante. Esto permite sustituir el nitrógeno del aire por CO_2 . En la Figura 7 muestra el diagrama de bloques del proceso de oxycombustión con todas sus etapas. La principal ventaja de este proceso es que la corriente obtenida contiene una concentración de CO_2 cerca del 100 %. En los siguientes apartados se explicará con detalle las distintas etapas de este proceso.

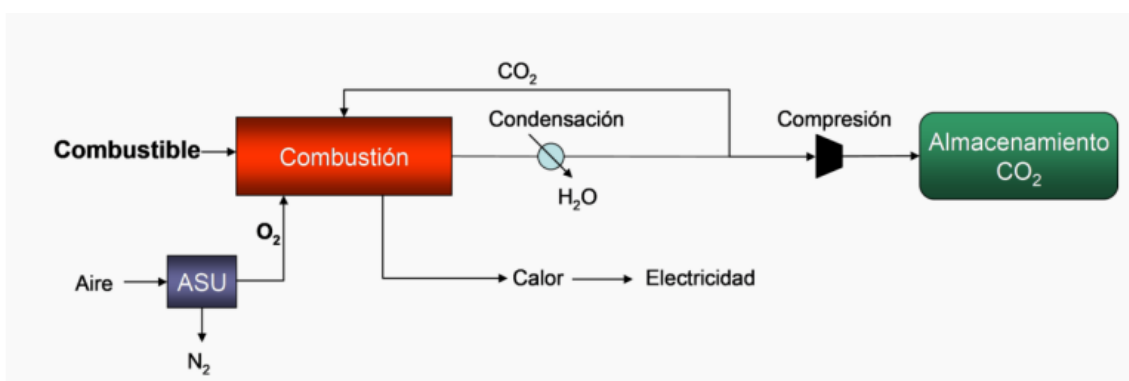


Figura 7. Diagrama de bloques del proceso de oxycombustión [19]

2.1.3.1 Unidad de separación de aire

El oxidante puro en O_2 se obtiene de la separación del oxígeno del nitrógeno, argón y otros componentes del aire. Para ello se hace pasar el aire por la ASU. Este equipo permite obtener un caudal con una gran concentración de O_2 . En primer lugar, se captura aire de la atmósfera y se comprime provocando que la temperatura del aire aumente. Este aire comprimido es trasladado a intercambiadores de calor donde se va a disminuir su temperatura. Posteriormente, el aire frío se somete a una etapa de limpieza de impurezas generadas por los pasos anteriores. Finalmente, se produce la separación mediante temperatura, llegando a temperaturas criogénicas. El oxígeno se condensa antes que el nitrógeno debido a su punto de ebullición. Una vez condensado el oxígeno, se almacena para su uso y el nitrógeno y otros componentes son liberados a la atmósfera. Una desventaja clara en la ASU, es que consume mucho porcentaje de la central, entorno a un 15%. Sin embargo, reduce a la mitad las emisiones en comparación a otras tecnologías de separación de aire. Una vez obtenido el O_2 , se pasa a la siguiente fase. [19]

2.1.3.2 Combustión y recirculación de CO_2

El O_2 obtenido se mezcla con CO_2 recirculado produciendo una atmósfera O_2/CO_2 . Seguidamente, esta mezcla se alimenta a la cámara de combustión. Es necesario recircular corriente de CO_2 para enfriar, puesto que la temperatura de combustión del O_2 es de aproximadamente $3500^\circ C$. Los materiales utilizados en la central pueden soportar unas temperaturas de $1300-1400^\circ C$. Es por lo que se tiene que reducir la temperatura en la combustión. Después de este proceso, se obtiene una corriente compuesta de CO_2 y vapor de agua. En la siguiente etapa, viene la etapa de separación y obtención de CO_2 .

2.1.3.3 Limpieza y separación de CO_2

Una vez obtenida la corriente posterior a la combustión, se requiere de una fase de limpieza de impurezas y separación de vapor de agua que se produce durante la combustión. Para ello se hace uso de precipitador electrostático que permite la

eliminación de cualquier elemento sobrante. Una vez eliminado cualquier rastro indeseable, simplemente se enfría la corriente haciendo que el vapor de agua se condense y sea separado fácilmente. Esta tecnología resulta más costosa que las distintas tecnologías estudiadas. Finalmente, se obtiene una corriente de gas con una concentración de CO₂ cerca del 90% lista para su compresión y su transporte.[19]

Las grandes ventajas que presenta esta tecnología es que tiene una alta eficiencia de captura de CO₂ con concentraciones muy elevadas y se trata de un proceso relativamente simple. Sin embargo, este método es difícil de implementarlo a nivel práctico. Resulta altamente costoso dado que requiere de una gran concentración de O₂ para su correcto funcionamiento. Pero el principal inconveniente más significativo, es la temperatura de combustión a la que opera. Los costes de materiales más preparados son muy altos y no resultan una gran alternativa.

2.2 Estudio económico

Tras haber estudiado las distintas tecnologías de captura de CO₂ en los apartados anteriores, es conveniente tener conocimiento del impacto económico que acarrearán estas tecnologías. Es preciso indicar que estas tecnologías todavía siguen en desarrollo y en consecuencia, los valores que se indicarán en este apartado serán obtenidos mediante estimaciones.

El coste de la captura de CO₂ varía según ciertos parámetros, mayoritariamente en proporción a la concentración de dióxido de carbono que contenga el fluido, pero también el suministro de energía y vapor o la ubicación de la planta. Algunos procesos requieren de técnicas complejas de separación de CO₂ del fluido al tener una baja concentración (3-14%). En esos procesos el precio por kilogramo de CO₂ será más elevado. Sin embargo, en procesos de separación con gas natural, la técnica es más sencilla y por lo tanto el costo será inferior.

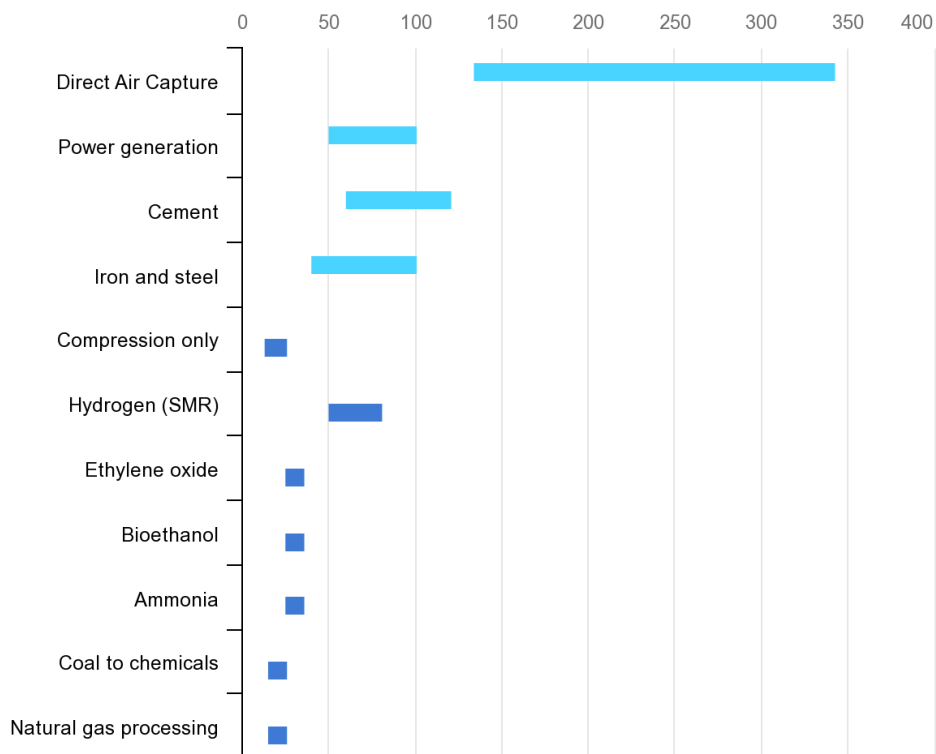


Figura 8. Gráfico del nivelado del coste (USD/tonelada) de captura de CO₂ por sector y por concentración de CO₂
Fuente: IEA, 2019

La Figura 8 representa el coste de la captura de CO₂ en función del sector y de la concentración de CO₂ en el fluido entre baja concentración (azul turquesa) y alta concentración (azul oscuro). Como se puede apreciar, el mayor coste de CO₂ capturado proviene de la captura del aire. Se necesitan técnicas sofisticadas para separar el dióxido de carbono de la atmósfera.

Visto el rango de precios entre los diferentes sectores, para este trabajo, se utilizará un coste de 60 USD/tonelada que es el (coste medio que estimado por la IEA). Realizando la conversión a euros (1 USD = 0,9 €), nos quedaría un precio de:

Precio CO₂ capturado: **54 €/toneladaCO₂**

III-Tecnologías de producción de H₂

La producción de hidrógeno se ha convertido en un tema de creciente interés en el ámbito científico, industrial y ambiental. Este elemento químico, abundante en la naturaleza, pero raramente encontrado en su forma pura, posee el potencial de desempeñar un papel crucial en la transición hacia fuentes de energía más limpias y sostenibles. En este estudio se detallarán las distintas tecnologías de producción de H₂ (o dihidrógeno), enfocándose en el objetivo del trabajo cuyo fin es la producción de metanol renovable. A continuación, se listan los distintos tipos de hidrógeno que existen:

Hidrógeno verde: El hidrógeno verde (o hidrógeno renovable) es aquel producido por fuentes renovables tales como la solar o la eólica, es decir que no genera ningún tipo de emisión de gases de efecto invernadero. El proceso de obtención hidrógeno verde es denominado electrólisis y se produce a partir de agua.

Hidrógeno Amarillo: Es el hidrógeno producido a partir de electricidad procedente de la red primaria mediante un proceso de electrólisis a partir de agua.

Hidrógeno rosa: Es el hidrógeno producido a partir de electricidad procedente de una fuente de energía nuclear mediante un proceso de electrólisis a partir de agua.

Hidrógeno turquesa: Es el hidrógeno producido a partir de pirólisis de metano. En este proceso se genera carbono sólido.

Hidrógeno gris: Es el hidrógeno obtenido a partir de gas natural u otros hidrocarburos ligeros mediante procesos de reformado. Es el hidrógeno más utilizado en España.

Hidrógeno azul: Se obtiene de forma similar al hidrógeno gris. Sin embargo, la diferencia con este último es que se utilizan otros métodos de captura de carbono y de almacenamiento, lo que reduce en un 95% las emisiones de CO₂ a la atmósfera durante el proceso.

Hidrógeno negro/marrón: Es el hidrógeno obtenido a partir de la gasificación de combustibles fósiles como el carbón. Es el hidrógeno más contaminante de todos por su proceso de obtención.

Estos tipos de hidrógenos son los más comunes en todo el mundo. Como hemos visto, la producción de hidrógeno puede llevarse a cabo mediante diversos métodos, siendo los

más comunes la electrólisis del agua, la reforma de gas natural y la gasificación de biomasa. En este apartado se estudiará la electrólisis del agua dado que es el proceso más viable en cuanto a reducción de emisiones de gases contaminantes. Seguidamente, se especificará como se almacena y se transporta el H₂. Finalmente, se estudiará si la producción de H₂ es económicamente viable.

3.1 Electrólisis del agua

La electrólisis del agua es el método más prometedor que existe para la producción de hidrógeno renovable como fuente de energía limpia. Es conveniente precisar que hoy en día es un vector energético versátil. Esta tecnología involucra el uso de una corriente eléctrica para romper una molécula de agua (H₂O) dando como productos oxígeno e hidrógeno, ambos en fase gaseosa. La reacción química de este procedimiento es la siguiente:



Por lo tanto, la obtención de hidrógeno renovable con esta tecnología reside en el origen de producción de la fuente de energía eléctrica usada. A continuación, se detalla el proceso de electrólisis junto con las tecnologías asociadas a ella. En Figura 9 se muestra mediante un esquema, las etapas de formación de hidrógeno verde. Esta consta de tres etapas: generación de electricidad, tratamiento de aguas y la electrólisis del agua.

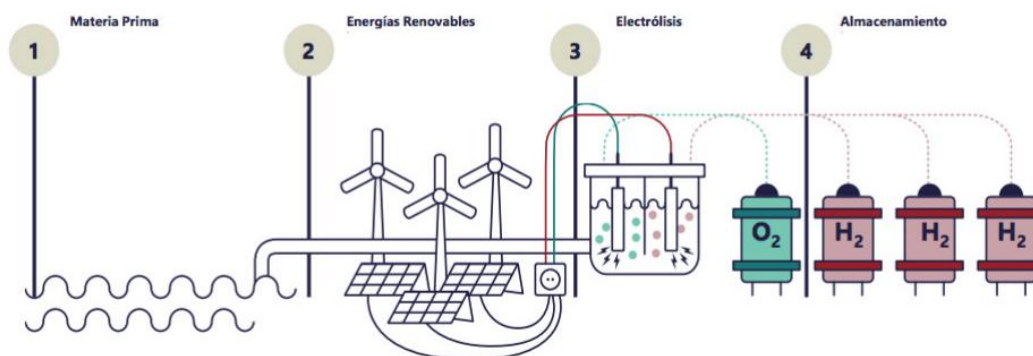


Figura 9. Etapas del proceso de producción de hidrógeno renovable Fuente: (gold, s.f.)

1. Generación de energía eléctrica renovable:

La generación de energía renovable es el primer paso hacia la producción de hidrógeno verde. Esta es utilizada para descomponer las moléculas de agua en oxígeno e hidrógeno. Las fuentes renovables de energía eléctrica más utilizadas son la solar y la eólica. La energía solar se basa en la transformación de energía proveniente del sol en energía eléctrica mediante paneles fotovoltaicos. Este tipo de energía es 100% renovable ya cada vez es más económica. A pesar del gran potencial de energía fotovoltaica que posee España debido a la cantidad de radiación solar recibida, este tipo de energía no se produce en las cantidades que se podría. Por otra parte, también se hace uso de energía eólica que consiste en la transformación de energía del viento mediante turbinas eólicas en energía eléctrica. Se trata de otra fuente de energía limpia utilizada para la producción de hidrógeno renovable.

2. Tratamiento de aguas:

En nuestro planeta resulta muy sencillo encontrar agua en todas formas, sin embargo, es muy raro encontrarla en las condiciones necesarios para su uso a nivel industrial. Existen distintos tipos de electrolizadores para la producción de hidrógeno renovable, pero todos ellos requieren de agua ultrapura. Es por ello por lo que el agua debe pasar por un proceso de tratamiento con el fin de eliminar las impurezas. Según la localidad de la central en la que se encuentra el electrolizador, el agua es extraída del mar, que deberá pasar antes por un proceso de desalinización, o de pantanos o ríos que pasará por un proceso de purificación.

3. Proceso de electrólisis:

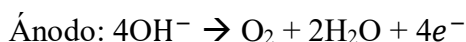
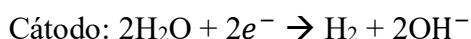
El proceso de electrólisis de H_2 es donde realmente se produce el hidrógeno. Después de haber tratado el agua y generado la energía eléctrica de forma renovable, la electrólisis es la separación de moléculas de agua (en estado líquido) en oxígeno e hidrógeno como se ha explicado anteriormente. Este proceso se lleva a cabo en un dispositivo llamado celda electrolítica, que consta de un ánodo, un cátodo y una membrana sumergidos en agua y conectados a la fuente de corriente eléctrica. Hoy en día, existen principalmente tres técnicas distintas de electrólisis que serán explicadas a continuación. La principal

diferencia entre las tres reside en el tipo de electrolito usado. Se trata de los electrolizadores alcalinos, los electrolizadores de membrana polimérica (PEM) y los electrolizadores de óxido sólido (SOEC).

3.1.1 *Electrolizador alcalino*

Los electrolizadores alcalinos son los más utilizados al ser económicamente más rentables y una tecnología madura. Este tipo de electrolizador utiliza el hidróxido de potasio (KOH) o el hidróxido de sodio (NaOH) como electrolito. Este tipo de electrolitos tienen una gran concentración de iones de hidrógeno. Estos elementos se mezclan con agua y se obtiene la solución alcalina. El hidrógeno se va a producir en la celda compuesta por la membrana, un ánodo y un cátodo. Al aplicar la corriente en la celda, los iones del hidróxido se desplazan del cátodo hacia el ánodo moviéndose a través de la solución alcalina. De esta manera, en el cátodo, se generan burbujas de hidrógeno (gaseoso), y burbujas de oxígeno (gaseoso) en el ánodo.

Este tipo de electrolizador necesita de un equipamiento voluminoso lo que impide la flexibilidad de operación. Para que el proceso tenga la máxima eficiencia posible, es necesario que se opere con corrientes moderadas y no muy grandes, ya que podría dificultar el trabajo de los equipos. En comparación con otros equipos, con este tipo de electrolizador, se obtiene hidrógeno de pureza media. Las reacciones que entran en juego en este tipo de electrolizadores son las siguientes:



A continuación, en Figura 10 se muestra un esquema de cómo sería un electrolizador alcalino con sus distintos componentes.

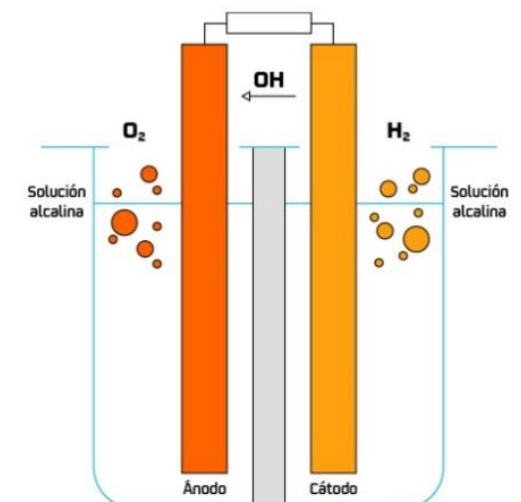
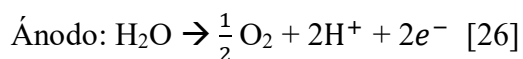
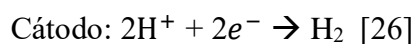


Figura 10. Electrolizador alcalino Fuente: (Repsol, s.f.)

3.1.2 Electrolizador de membrana polimérica (PEM)

El electrolizador tipo PEM resulta otra alternativa muy atractiva para la producción de hidrógeno verde. Su particularidad es que usa una membrana polimérica de intercambio de protones que hace de separador entre ánodo y el cátodo. Esta membrana permite el paso de los protones H^+ mientras que bloquea el paso de otros elementos químicos. Al hacer pasar la corriente eléctrica por la pila, el agua se divide en hidrógeno y oxígeno. En el lado del ánodo, se produce la oxidación del agua formándose O_2 , electrones y protones como producto. Los iones de H^+ se desplazan a través de la membrana hacia el cátodo. En Figura 11 se puede apreciar la disposición de un electrolizador de este tipo. Las reacciones químicas que entran en juego en este proceso son las siguientes:



Este método tiene mucha aceptación dado que presenta una alta eficiencia de proceso, es decir que proporciona hidrógeno con una alta pureza. Además, se adapta adecuadamente a las fuentes renovables de producción de electricidad como la solar o la eólica a pesar de su variabilidad de producción, posee una gran flexibilidad de carga. Sin embargo, este método conlleva a un alto costo a causa del uso de metales preciosos como catalizadores.

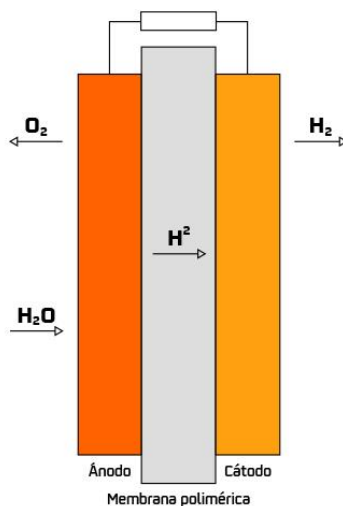
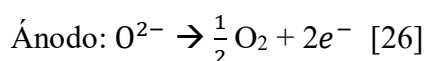
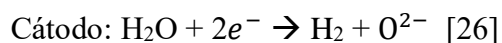


Figura 11. Electrolizador de membrana polimérica (PEM) Fuente: (Repsol, s.f.)

3.1.3 Electrolizador de óxido sólido (SOEC)

El electrolizador SOEC es el método más nuevos de los tres. Presenta varias diferencias en con los electrolizadores alcalinos o PEM. La principal variante es que trabaja a altas temperaturas de entre 700°C a 850°C. Se basa en el uso de una membrana de material cerámico de óxido sólido como electrolito. Este método requiere de calor residual para su correcto funcionamiento, que es normalmente proporcionado por otras fuentes industriales a parte de la solar y la eólica. Es la principal ventaja que proporciona esta variante de electrolisis ya que requiere de poca energía eléctrica.

Al conectar la corriente por el proceso, en la zona del cátodo, el agua reacciona con los electrones dando como productos hidrógeno, que se captura posteriormente y aniones de óxido. Estos últimos, se desplazan hacia el ánodo por medio de los electrolitos de cerámica combinándose entre sí produciendo oxígeno y electrones que serán utilizados de nuevo para el proceso. Gracias a este método, se puede obtener hidrógeno de alta pureza sin consumir demasiada energía eléctrica. En Figura 12 se puede ver de manera esquemática en que consiste un electrolizador SOEC. Estas son las reacciones que tienen lugar en este proceso:



A pesar de la alta pureza del hidrógeno obtenido por este proceso, el uso de excesivas temperaturas es un desafío para la viabilidad de esta tecnología que provoca daños en los materiales utilizados acortando así la vida útil de los equipos que hacen del proceso más complejo y costoso. Los investigadores se enfocan en la investigación de materiales adecuados para dichas temperaturas y en soluciones apropiadas para bajar la temperatura del proceso.

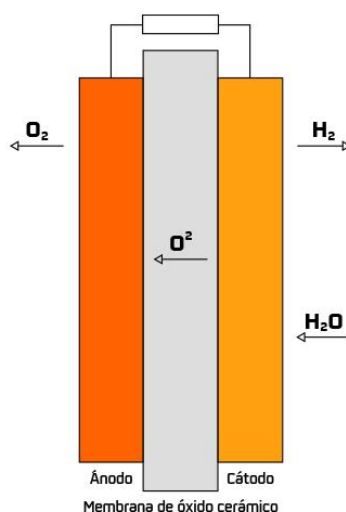


Figura 12. Electrolizador de óxido sólido (SOEC) Fuente: (Repsol, s.f.)

En los apartados anteriores, se han descrito las tres principales tecnologías asociadas a la producción de hidrógeno renovable. Todas presentan sus propias ventajas y desventajas. Los electrolizadores alcalinos y PEM son los más desarrollados y los más utilizados en la industria. El electrolizador tipo PEM se caracteriza por la alta pureza del hidrógeno producido, pero se ha de investigar más para reducir el costo de su utilización. Sin embargo, con el electrolizador alcalino se obtienen eficiencias altas con un bajo costo del proceso, pero la corrosión producida por los componentes alcalinos es un reto para los investigadores. Por su parte, los electrolizadores SOEC, todavía están en vía de desarrollo y son todavía un gran desafío por las temperaturas tan elevadas a las que opera.

Los electrolizadores de producción de hidrógeno no dejan de ser idóneos para la lucha contra las emisiones de gases de efecto invernadero por su característica de cero emisiones. En el apartado siguiente se verá como es el almacenamiento del hidrógeno y su transporte.

3.2 Almacenamiento y transporte del hidrógeno

El hidrógeno verde es una fuente de energía que puede tener muchos usos. En este trabajo lo enfocamos para la producción de metanol. El almacenamiento y el transporte del hidrógeno resulta un nuevo desafío para cumplir con el objetivo del trabajo en cuestión. Existen diversas tecnologías de almacenamiento de hidrógeno de las cuales escogeremos según nuestras preferencias. Deben tenerse en cuenta diversos aspectos como la distancia entre la planta de producción del H₂ y el lugar donde se va a consumir, el caudal producido y el caudal que se va a consumir. Considerando lo anterior, en los apartados que siguen, se explicará los distintos métodos de almacenamiento y de transporte del hidrógeno renovable.

Portadores de hidrógeno (en estado líquido): Existe una variedad muy amplia de productos que contienen hidrógeno en sus conexiones químicas y que por lo tanto lo portan. El amoniaco, cuya fórmula química es NH₃, es uno de los más utilizados ya que no contiene carbono en su molécula y fácil de manejar. No obstante, también se utiliza octano, metanol, y derivados amónicos además de otros líquidos orgánicos (LOHC). Se trata de una técnica muy atractiva, ya que se almacena en estado líquido y facilita la operación.

Hidrógeno en estado gaseoso: El hidrógeno es un elemento con muy baja densidad lo que lo hace difícil de almacenar en estado gaseoso en altas cantidades y transportar en largas distancias. Para poder transportarlo en cantidades que sean rentables, el hidrógeno es almacenado a presiones entre 200-350 bar en tanques de acero. Cuanto mayor sea la presión a la que se almacene, más cantidad de hidrógeno se almacenará. Los investigadores están trabajando en materiales que sean capaces de soportar presiones del rango de 700 bar para el uso de hidrógeno en automóviles por ejemplo. Se está implementando nuevos sistemas con fibra de carbono o el acero que son capaces de soportar altas presiones pudiendo alcanzar valores de 200 a 1000 bar en las hidrogeneras. Esto acarrea muchos problemas de seguridad ya que a tales presiones pueden provocar explosiones y causar daños mortales. Por otro lado, el hidrógeno (en estado gaseoso) puede ser transportado por hidroductos, gaseoductos para el transporte de hidrógeno, a la

red gasista sin causar muchas limitaciones. Sin embargo, el transporte por carretera ha de hacerse mediante cilindros de compuestos resistentes que permiten el transporte de hasta 1500-2000 kg. El inconveniente de estos cilindros es su volumen, es necesario un gran volumen para almacenar tal cantidad de hidrógeno lo que hace limitado el transporte por carretera. La Figura 13 representa un cilindro de almacenamiento de hidrógeno para transporte. Se constituye por una capa de fibra de carbono que no deja escapar el H₂ dentro del cilindro. Cuenta con una válvula para controlar la presión además de para cargar y descargar el hidrógeno.

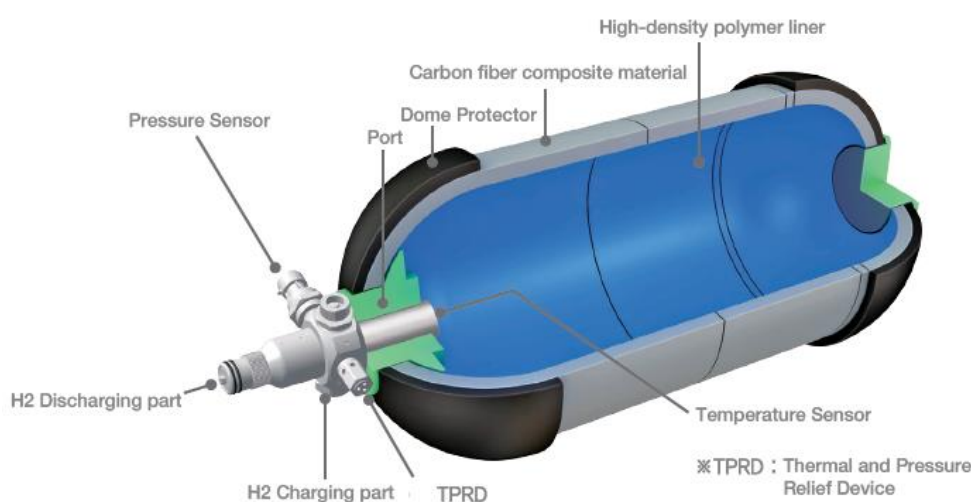


Figura 13. Cilindro de almacenamiento de hidrógeno a alta presión Fuente: (SynerHy, s.f.)

Hidrógeno licuado: El hidrógeno también se puede almacenar en estado líquido de una forma parecida al gas natural licuado. Este es el método más utilizado para almacenar hidrógeno en grandes cantidades. Para obtener hidrógeno en estado líquido, se enfría a temperaturas criogénicas (-253°C) aprovechando así su principal ventaja que posee, una alta densidad energética por unidad de volumen aun en condiciones de baja presión. La principal desventaja es el alto coste energético de esta técnica, ya que para mantenerlo a temperaturas criogénicas se requiere un alto nivel de energía que alcanza el 30-40% de la energía disponible en el hidrógeno almacenado. Por otro lado, el hidrógeno líquido debe de consumirse en un periodo corto ya que en estas condiciones se evapora con facilidad.

Materiales sólidos: Ante la gran limitación que existe para almacenar hidrógeno gaseoso causada por su baja densidad, existen métodos para almacenarlo a través de materiales sólidos. Una combinación de borohidruros de metales mezclados e hidruros de magnesio lo hacen posibles. En el tanque de hidrógeno, se colocan tubos que contienen estos materiales como relleno que absorben el hidrógeno muy fácilmente a presiones de 70 bar y volúmenes pequeños. Este método proporciona una mayor seguridad para el almacenamiento de hidrógeno ya que no hay riesgo de explosión ya que el escape del hidrógeno es lento. Se trata todavía de una tecnología en desarrollo que resulta muy atractiva para el futuro.

Sin embargo, estas tecnologías son muy ilusionantes en un corto plazo, pero son todavía muy limitadas. No permiten el almacenamiento del hidrógeno durante un largo plazo por las limitaciones características de este tipo de energía. Los investigadores contemplan la idea de crear almacenamientos subterráneos de hidrógeno, de una manera similar a los almacenamientos de gas natural ya existentes. La principal ventaja reside en que se encontraría fuera de peligro de para la población. Existen varios proyectos piloto como alternativa.

Considerando lo anterior, además de elegir el tipo de almacenamiento adecuado en función de las especificaciones del proyecto, es importante también elegir el tipo de transporte correcto. Existen diversas opciones de transporte del hidrógeno en función si se encuentra en estado gaseoso, líquido o si es portado por otros elementos. En los siguientes apartados se verá de qué manera se transporta el hidrógeno a su lugar de consumición una vez almacenado.

Transporte de hidrógeno licuado: De acuerdo con la explicado anteriormente, el hidrógeno en estado líquido puede ser transportado con el almacenamiento descrito anteriormente. El transporte por carretera se puede realizar mediante camiones cisterna o cilindros de hidrógeno comprimido. Los depósitos cilíndricos aportan más flexibilidad al transporte permitiendo la entrega del hidrógeno en distintas cantidades y purezas. Los camiones cisterna permiten un transporte de 360 kg de hidrógeno comprimido o 4300 kg

de hidrógeno licuado [23]. De la misma manera que los camiones cisterna, existen cisternas de ferrocarril que permite una capacidad mayor con respecto a los camiones alcanzando cantidades de 2900 kg y 9100 kg de hidrógeno. Por último, el transporte marítimo es otro método interesante para el transporte de hidrógeno. Se da uso para transportar grandes cantidades de hidrógeno en largas distancias, con una capacidad de transporte de hasta 70 toneladas.

Transporte de hidrógeno gaseoso: El hidrógeno gaseoso puede ser fácilmente transportado con los sistemas actuales del sector gasista mediante inyección. Es la principal ventaja del hidrógeno gaseoso ya que no requiere de un coste adicional de construcción de infraestructuras.

3.3 Estudio económico

En los apartados anteriores se ha explicado las diferentes tecnologías de electrólisis del agua para la producción de hidrógeno renovables. Su potencial como vector energético ha ganado relevancia en los últimos años. Sin embargo, para comprender la importancia del hidrógeno en el futuro como solución al cambio climático, es esencial examinar los costes asociados a su producción. A partir de esta investigación se busca obtener una visión crítica sobre la viabilidad de esta tecnología.

Según la hoja de ruta del hidrógeno, el objetivo para 2030, es instalar 40 GW de electrolizadores en toda Europa. En el caso de España, la potencia instalada sería de 4GW. A partir de este dato, para este estudio, se ha escogido un electrolizador tipo PEM de 50 MW por su madurez tecnológica y por ser una tecnología eficiente. Para llevar a cabo este análisis económico, se estimarán tres parámetros tras haber realizado una búsqueda de datos en diferentes fuentes. Se recuerda que este trabajo es de carácter teórico, los resultados obtenidos se han obtenido con estimaciones, por lo tanto, es posible que no sean completamente realistas.

- **CAPEX:**

Los gastos de capital o CAPEX (capital expenditures) son las inversiones para adquirir, mejorar y mantener las instalaciones y equipos. Para estimar el CAPEX, se ha de tener en cuenta varios parámetros. En la Tabla 1 se indican los parámetros de referencia para realizar la estimación del CAPEX. Se han examinado varias fuentes de información y se obtienen los siguientes resultados.

Tabla 1. Parámetros de los gastos de capital (CAPEX)

Equipos principales	Parámetros de coste	Costes de Mercado (€/parámetro)
Fuente de energía (solar)	kWp	990
Electrolizador	kWe	1080
Compresión	Kg/h H2	273.12
Almacenamiento	Kg H2	477,9
Celda de combustible y auxiliares	kWe	1170
Obra civil y terreno	m ²	2,25

Al utilizar un electrolizador de 50 MW, para estimar la potencia de energía eléctrica que se debe de generar para cubrir la demanda debemos estimar algunos datos. En este caso, la energía eléctrica proviene de una instalación fotovoltaica. Dado que no en todas las horas del día hay luz solar, la estimación de horas al año que una instalación fotovoltaica opera es de 2000 h/año. Con este dato, realizando el balance con el total de horas anuales (8760 horas al año), la energía eléctrica que necesitaremos es de 219 MW.

Por otra parte, el rendimiento de un electrolizador tipo PEM, es de entorno al 75%. Considerando lo anterior, se necesitarán 292 MW de electricidad para cubrir la demanda de 50 MW de hidrógeno.

Los gastos de capital de los equipos de compresión se obtuvieron gracias a la función de coste del coste de compresión. En la Tabla 2 se ha calculado los gastos de capital haciendo el producto de la capacidad de cada parámetro por su coste de mercado. El CAPEX final, será la suma de todos ellos.

Tabla 2. Cálculo del coste de capital (CAPEX)

Equipos principales	Capacidad Nominal	CAPEX (€)
Fuente de energía (solar)	292 MW	6 534 000
Electrolizador	50 MW	2 484 000
Compresión	40 kg H ₂ /h	273 120
Almacenamiento	560 kg H ₂	267 624
Celda de combustible y auxiliares	-	585 000
Obra civil	-	81 000
Total	-	10 224 744

Según la hoja de hidrógeno, el CAPEX de una instalación para la producción de hidrógeno por electrólisis de agua es de entre 200-700 €/kW. En nuestro caso quedaría de 204,5 €/kW. Es un valor que se encuentra en dicho intervalo.

- **OPEX:**

El siguiente parámetro que se ha tenido en cuenta para llevar a cabo este análisis económico, es el OPEX (costes de operación y mantenimiento). Son los gastos relacionados con el mantenimiento de los equipos, que permiten el correcto funcionamiento de la instalación.

Para este cálculo, se estima que la instalación va a generar hidrógeno renovable durante 20 años. En cuanto a los electrolizadores, se estima que el OPEX corresponde al 5% del CAPEX cada año (IEA Agency). Para las celdas de combustible resulta del mismo modo (IEA Agency). El OPEX para la energía solar es de 9€/kW cada año (IRENA). Atendiendo a estos datos se obtiene la Tabla 3. Para el electrolizador, la celda de combustible y los equipos de compresión, se ha utilizado un valor base de 108 €/kW (FCHJU).

Tabla 3. Coste de operación y mantenimiento (OPEX)

Equipos principales	Parámetro	OPEX (€/año)	OPEX (€)
Fuente de energía (solar)	9€/kW	59 400	1 188 000
Electrolizador	108 €/kW	124 200	2 484 000
Celda de combustible y auxiliares	108 €/kW	29 250	585 000
Equipos de compresión	108 €/kW	--	13 656
Total	-	212 850	4 270 656

- **LCOH:**

Finalmente, el último parámetro calculado será el costo del hidrógeno LCOH. Para este indicador se suman todos los costes de producción (típicamente el CAPEX y OPEX), y se divide por la cantidad de hidrógeno producida. Se obtendrá así el coste del hidrógeno.

Con una producción de 450 kgH₂ al día, se producirían al año un total de 164 250 kgH₂ al año. Se obtiene entonces un coste de hidrógeno de 4,41 €/kgH₂.

Tabla 4. Cálculo del LCOH

Equipos principales	Parámetro
OPEX (€)	4 270 656
CAPEX (€)	10 224 744
Costos totales (€)	14495400
Producción de H ₂ (kg/año)	164 250
Producción total en 20 años (kg)	3 285 000
Total (€/kgH₂)	4,41

IV-Producción de metanol renovable

4.1 El metanol y el proceso de hidrogenación del CO₂

El metanol es un componente químico, también denominado alcohol metílico y es el compuesto más simple en la categoría de los alcoholes. Está formado por un átomo de carbono, cuatro átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno. Su fórmula química es CH₄, aunque habitualmente se denomina CH₃OH para enfatizar en su grupo hidroxilo. En la Figura 14 viene esquematizada la molécula de metanol.

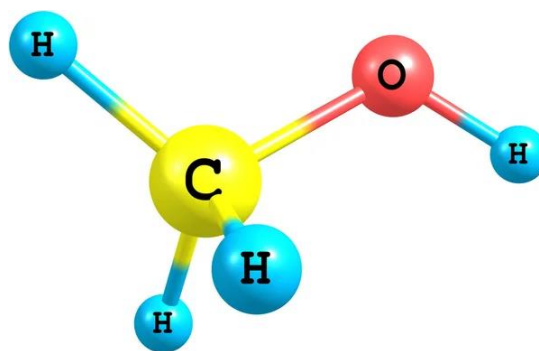


Figura 14. Molécula de metanol

El metanol es muy utilizado en la industria generalmente como disolvente ya que a temperatura ambiente es un líquido ligero e incoloro a la par que miscible en agua. Por otra parte, el metanol presenta una toxicidad elevada para el humano que provoca problemas de salud si es ingerido. También es corrosivo para algunos metales, lo que provoca un manejo del líquido más complicado. A pesar de sus desventajas, el metanol es globalmente una herramienta hacia el cambio climático. Su uso como combustible produce menos emisiones de gases contaminantes durante su combustión, y se obtiene fácilmente a partir de materias orgánicas.

Dadas sus ventajas, el metanol se produce en cantidades industriales durante esta última década. Existen diversas tecnologías de producción de este compuesto. Mayoritariamente, el metanol es producido a través de gas natural o de carbón. La principal desventaja de estos procesos resulta en que emiten gases de efecto invernadero.

Con el fin de cumplir con el objetivo del trabajo, el proceso de producción de metanol explicado será la hidrogenación de CO_2 . Este proceso se basa en la siguiente reacción:



A través de este procedimiento, se logra obtener metanol renovable al capturar previamente el dióxido de carbono, tal como se explicó en los procesos previos, y generar, asimismo, hidrógeno renovable, según se detalló anteriormente.

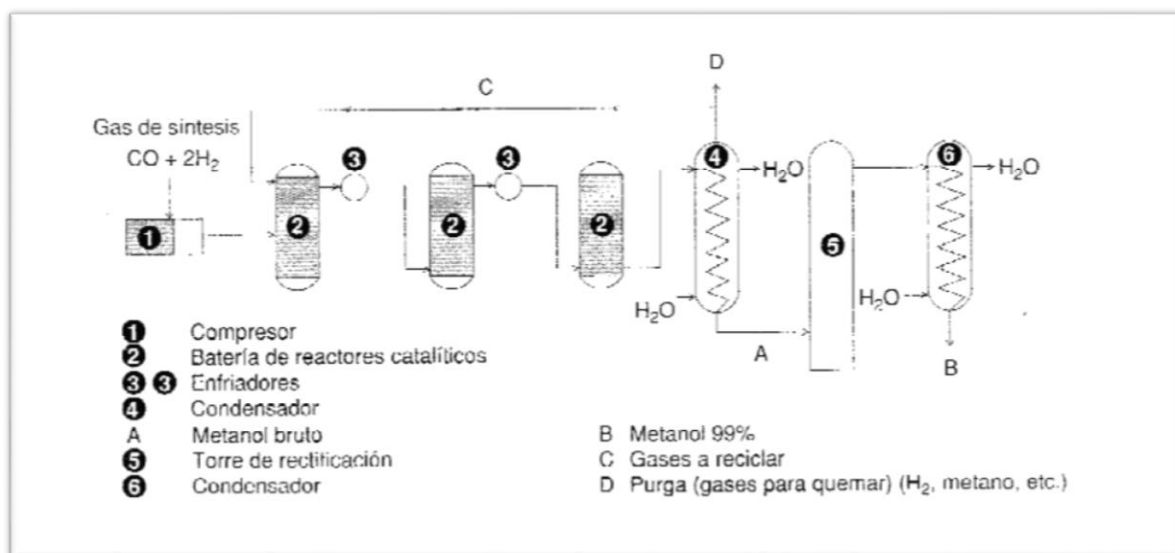
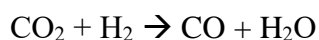
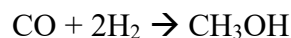


Figura 15. Esquema de la producción de metanol a partir de gas de síntesis [32]

En la Figura 15, se muestra en forma de esquema el proceso de producción de metanol. El procedimiento de la hidrogenación del CO_2 , consta de dos etapas. En la primera etapa, el dióxido de carbono y el hidrógeno utilizados como materias primas reaccionan para obtener el gas de síntesis ($\text{CO} + 2\text{H}_2$). La reacción tiene lugar en el reactor a una temperatura elevada. La primera etapa se basa en la siguiente reacción:



Una vez obtenido el gas de síntesis, comienza la segunda etapa que es donde se produce finalmente el metanol. A partir de este gas del gas de síntesis, se produce la siguiente reacción química:



El gas de síntesis es comprimido antes de entrar en el reactor donde se produce la reacción. En el reactor se encuentra el catalizador del proceso, existen varios tipos de catalizadores formados por distintos elementos químicos. En función de estos elementos, el catalizador tendrá unas propiedades u otras. El proceso se opera a temperaturas elevadas para hacer que la reacción se produzca más rápido. Gracias a esta tecnología, se obtiene una mezcla con una pureza de metanol de prácticamente el 100% [32].

Es necesario estimar la cantidad de metanol que vamos a producir en nuestra planta. Anteriormente, hemos calculado, que nuestra planta va a producir 50 MW de hidrógeno. A partir de la fórmula:



Y realizando el balance químico, se **producirá 16,67 MW de metanol** en nuestra planta, así como 16,67 MW de CO₂ serán capturados para producirlo.

A continuación, se verá los diferentes usos que tiene el metanol para la industria.

4.2 Aplicaciones del metanol

En la categoría de los alcoholes, el metanol es el más producido en todo el mundo, dadas sus propiedades como compuesto. A nivel industrial, se da uso del metanol para diversas actividades. En los siguientes apartados se explicarán sus distintas aplicaciones.

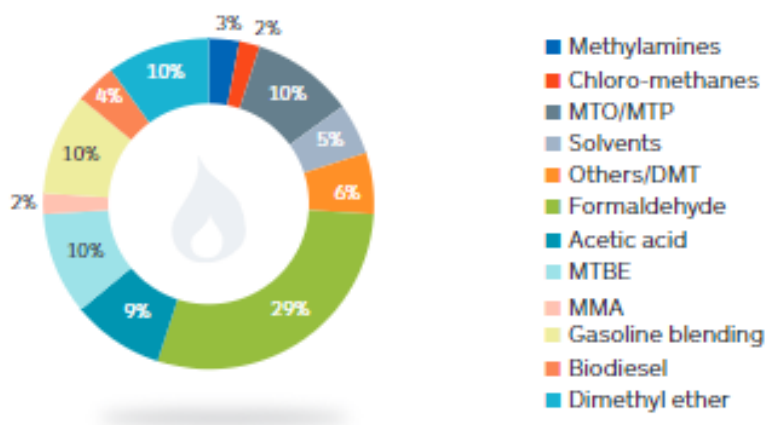


Figura 16. Gráfica de la demanda de metanol en 2016

Fuente: (Institute, s.f.)

- **Uso de reactivo en la industria**

Al ser el compuesto más simple en la categoría de los alcoholes, el metanol tiene como función principal el uso como reactivo para la producción de otros compuestos químicos como el formaldehído que se usa normalmente para la producción de resinas. El metanol también sirve para la formación de ácido acético. El metanol no resulta un producto final, sino que proporciona la producción de otros compuestos, es por lo tanto una materia prima de muchos sectores en la industria.

- **Metanol como combustible alternativo**

Históricamente el metanol tenía como aplicación principal su uso como reactivo. Pero en los últimos años, se ha desarrollado su uso como combustible alternativo a los combustibles de origen fósil. Dada la preocupación mundial con el cambio climático, uno de los focos de investigación ha sido el del metanol. Su combustión no produce emisiones de gases de efecto invernadero. Al ser el alcohol más simple, posee características favorables para su uso como combustible. Dispone de un alto octanaje, que es la capacidad antidetonante en el proceso de combustión, que le proporciona una alta eficiencia en motores de encendido de chispa. Dada esta ventaja, el uso de metanol como combustible puede proporcionar una ganancia del motor de 50% respecto a uno de gasolina [33]. El metanol no es utilizado directamente como combustible, es usado para producir biodiesel y su presencia se basa en la utilización como componente en el proceso

de la transesterificación, es básicamente el uso de metanol para producir los aceites de los biocombustibles.

Por otra parte, el metanol también es usado para la producción de dimetiléter (DME) como se puede apreciar en la Figura 17. Este compuesto tiene muchas propiedades como el uso como remplazo al propano en el gas licuado o como en el diésel.

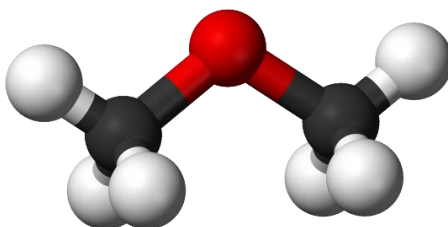
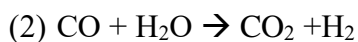
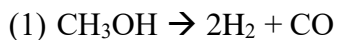


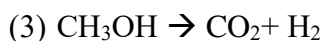
Figura 17. Estructura del DME

- **Metanol como almacenamiento de H₂**

En los apartados anteriores, se ha estudiado que el metanol puede servir para diversas aplicaciones en la industria como materia prima. El almacenamiento de hidrógeno no es una excepción. Uno de los grandes problemas del hidrógeno es su almacenamiento y por lo tanto su transporte, dado que tiene una densidad muy baja y para almacenarlo requiere de mucho espacio. También es un gas muy difícil de licuar, teniendo que someterlo a temperaturas muy bajas. El metanol es una solución para ello ya que se puede usar como almacenamiento. Al tener cuatro átomos de hidrógeno en su molécula, el metanol es un gran portador de esta materia. El proceso consiste en realizar la reacción inversa a la hidrogenación del CO₂. Las ecuaciones del proceso son las siguientes:



Dando como ecuación del proceso:



Es el método más utilizado para almacenar hidrógeno mediante metanol gracias su impacto ambiental mínimo. Sin embargo, la reacción que se produce mediante es endotérmica, lo que significa que requiere de energía externa al proceso. A pesar de esto,

este método es sumamente favorable para almacenar el hidrógeno y utilizarlo como fuente de energía alternativa.

4.3 Reactores y catalizadores en el proceso de hidrogenación

- **Reactores:**

En el proceso de la hidrogenación, el reactor es el equipo más importante. Es el lugar donde se produce la reacción química. En el reactor es donde se ubica el catalizador para que tenga lugar la reacción. Existen dos principales tipos de reactores para la síntesis de metanol por hidrogenación de dióxido de carbono: los adiabáticos y los isotérmicos. (Martín, 2021)

Los reactores adiabáticos, se constituyen de dos o tres reactores de lecho fijo en serie junto con intercambiadores de calor (uno por cada reactor de lecho fijo) que actúan como enfriamiento indirecto. La Figura 18 es un esquema de un reactor adiabático donde se pueden apreciar los intercambiadores de calor. El principal inconveniente de estos tipos de reactores es que, al ser un proceso exotérmico, la reacción es muy limitada y por lo tanto se necesitan grandes caudales de recirculación y más cantidad del catalizador. Sin embargo, no dejan de ser económicamente interesantes. [35]

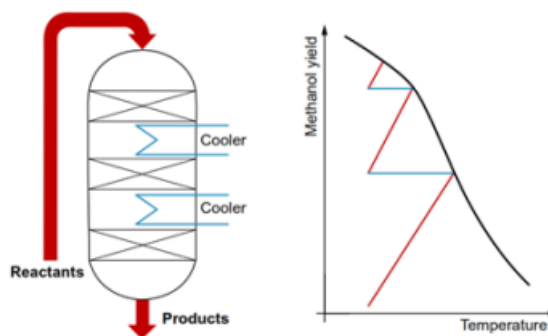


Figura 18. Reactor adiabático Fuente: (Martín, 2021)

Una variante de estos reactores son los reactores tipo quench donde la principal diferencia reside en la refrigeración. La alimentación es introducida a distintas aturas del reactor pudiendo así controlar la temperatura del proceso al mismo tiempo que se produce la reacción en diferentes sitios del reactor aumentando así la producción. En la Figura 19 se muestra un esquema de este tipo de reactor.

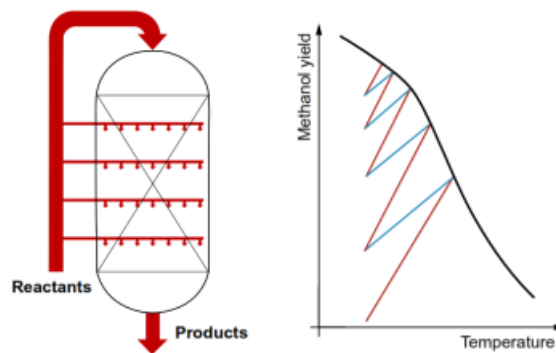


Figura 19. Reactor tipo quench Fuente: (Martín, 2021)

Por otro lado, los reactores isotérmicos se componen de uno o dos reactores de lecho fijo en serie. La eficacia de estos reactores reside en su disposición multitubular que aporta estabilidad al sistema. En la Figura 20 se muestra un esquema de un reactor isotérmico con su disposición multitubular. Dentro de los tubos se encuentra el catalizador. Entre tubo y tubo circula la refrigeración.

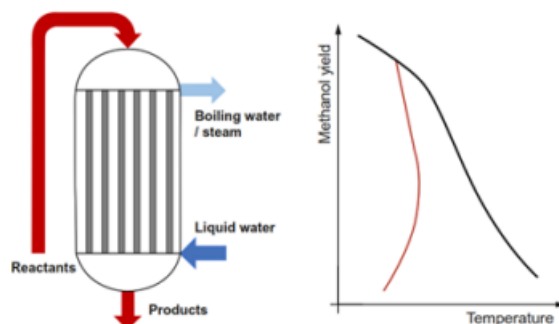


Figura 20. Reactor isotérmico Fuente: (Martín, 2021)

❖ Proceso Fischer-Tropsch:

El proceso Fischer-Tropsch es un método químico para la producción de hidrocarburos líquidos a partir de gas de síntesis. Si bien este proceso no se utiliza directamente para la producción de metanol ya que no es su producto principal, pero es un producto derivado de él. La reacción es una polimerización de CO y H₂ para generar cadenas hidrocarbonadas. El metanol se produce a partir de otras rutas como la síntesis a partir de gas de síntesis utilizando catalizadores específicos para la producción de metanol. El proceso Fischer-Tropsch, utiliza normalmente un reactor de lecho fijo o fluidizado.

- **Catalizadores:**

La selección del catalizador idóneo para el proceso es muy importante. Ya que aumenta la velocidad de la reacción sin ser consumido. Se trata de un elemento clave en este proceso ya que es un factor importante para la eficiencia del proceso. Existe una cantidad muy elevada de catalizadores en la industria, cada tipo de catalizador reúne una serie de características que lo hace beneficioso para ciertos tipo de reacción. Las propiedades principales que tiene que presentar un catalizador son una buena selectividad, una buena conversión durante la reacción y lógicamente un coste razonable. Los catalizadores más comunes a la hora de producir metanol son los que se componen de cobre. Los primeros procesos a nivel industrial que se llevaron a cabo se producían a presiones elevadas. La empresa que lo logró por primera vez fue Imperial Chemical Industries (ICI). Se trata de una empresa de origen británico que fue una de las empresas más importantes a nivel global en cuanto a producción de elementos químicos. El proceso se llevó a cabo con un catalizador constituido de óxido de zinc (ZnO) y óxido de cromo (Cr₂O₃). A medida que la tecnología fue avanzando, los catalizadores fueron modificados. Los investigadores descubrieron que los catalizadores de cobre (Cu) proporcionaban mejor actividad y selectividad. A continuación, se describen los catalizadores más importantes para la producción de metanol.

- ❖ **Catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃:**

Este tipo de catalizador es el más utilizado actualmente en los reactores para la producción de metanol. Se trata de una combinación de cobre, óxido de zinc y óxido de aluminio. Esta combinación proporciona una serie de características ideales. En la Figura 21 se muestra su composición. Esta le aporta una alta actividad en la reacción que proporciona una alta velocidad al proceso gracias al cobre y el zinc presentes en él. La distribución del cobre en la superficie del catalizador es crucial para maximizar la eficiencia de las zonas activas en él. Asimismo, la alúmina aporta soporte que permite a la reacción alcanzar altas presiones y temperaturas de operación.

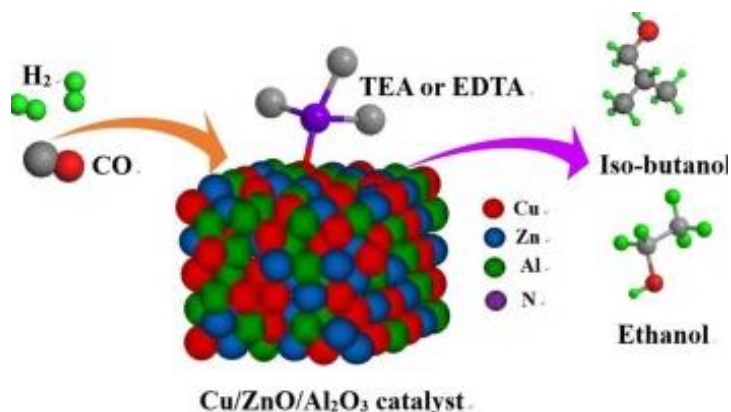


Figura 21. Estructura del catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃ Fuente: (ScienceDirect, s.f.)

La distribución del tamaño de la partícula del catalizador influye también en la actividad y la selectividad. Por otro lado, este tipo de catalizador posee una alta resistencia a la desactivación como a la acumulación de subproductos o a la pérdida de actividad con el tiempo. Esto significa que tiene que pasar un tiempo elevado para que el catalizador sea remplazado, esto reduce considerablemente los costes.

Tabla 5. Propiedades del catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃

Propiedad	Valor
Densidad	1.775 kg _{cat} /m ³ _{cat}
Diámetro de partícula	5,5 mm
Porosidad	0,4

Gracias a todas estas características, este tipo de catalizador proporciona un rendimiento catalítico óptimo a la reacción. Es por esto por lo que actualmente es el más utilizado. Dispone de una selectividad, actividad y coste muy favorables.

❖ Catalizador basados en paladio:

El paladio (Pd) es un metal precioso soportado que ha demostrado ser activo para reactores de producción de metanol por hidrogenación de CO₂. Sin embargo, este metal

no resulta del todo selectivo para que la eficiencia del proceso sea rentable ya que se produce otras materias no deseadas. Es por ello por lo que para que este catalizador sea beneficioso en este tipo de reacción hay que añadirle más componentes. Los catalizadores que más se han estudiado a base de paladio han sido la combinación Pd/ZnO. La principal ventaja de la presencia del zinc es el aumento de selectividad y una velocidad de producción de metanol. Este tipo de catalizadores no dejan de estar en una situación de investigación, y por lo tanto esta técnica no es muy utilizada industrialmente. La eficacia de estos catalizadores fueron el resultado de experimentos con rayos X [38]. La presencia del elemento ZnO en los catalizadores presenta altos rendimientos en la reacción.

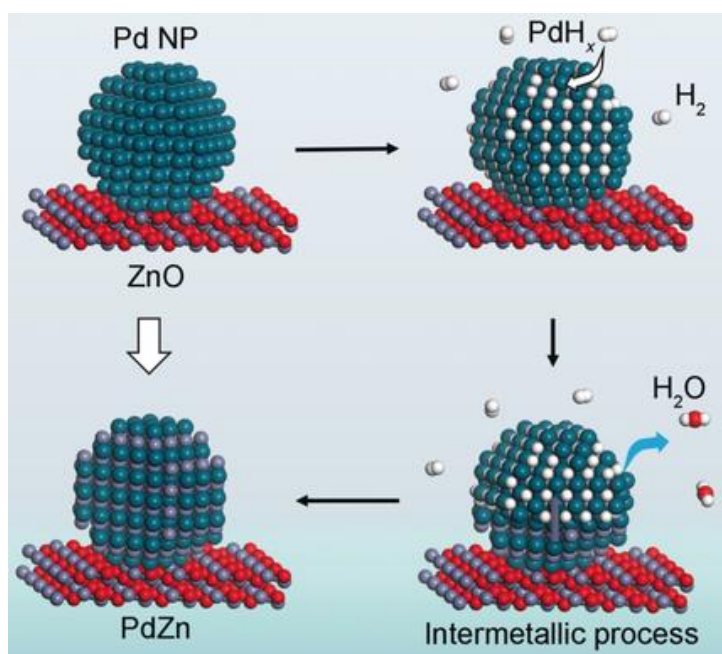


Figura 22. Estructura del catalizador Pd/ZnO Fuente: (Library, s.f.)

Para sintetizar, este tipo de catalizador resulta una buena opción a priori, ya que se consiguen altas eficiencias en la reacción, sin embargo, no deja de estar en fase de investigación. Al no haber sido probado industrialmente, no se alcanza a saber los riesgos que puede provocar.

Considerando lo anterior, en este estudio, se utilizará el catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃ al ser el más utilizado para los procesos de hidrogenación de CO₂, y por lo tanto más fiable. Este tipo de catalizador consta con una selectividad ideal para el proceso, de una actividad muy favorable y de un coste muy asequible. Gracias a este balance se ha tomado esta decisión.

4.4 Resultado final

Anteriormente se ha descrito todas las partes y etapas de este estudio. En este apartado se realizará una síntesis de todo lo explicado con el fin de elegir la mejor tecnología para la producción de metanol renovable.

Para la producción de este tipo de metanol, el método explicado durante todo el trabajo es la hidrogenación de dióxido de carbono. Previamente de realizar este proceso, tiene que capturarse CO_2 , a través de los métodos descritos anteriormente, y producirse hidrógeno renovable a través del proceso de electrólisis de agua.

En este caso para la captura de CO_2 se ha elegido el proceso de absorción química en la tecnología de postcombustión ya que es un proceso que captura los gases contaminantes de procesos industriales para extraer el CO_2 . Esto provoca que estos gases no se emitan a la atmosfera. Gracias a esta tecnología se reduce las emisiones de gases de efecto invernadero para un fin renovable. Sumado a esto, la absorción química es la tecnología más utilizada para la captura de CO_2 y por lo tanto la más desarrollada. Por último, los costes no suponen un problema, ya que se trata de una tecnología barata.

Una vez obtenidos estos dos elementos, la hidrogenación del CO_2 ocurre en un reactor que contiene un catalizador previamente seleccionado, en este caso el catalizador es la combinación de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, la principal incógnita de este trabajo es elegir el mejor reactor para que la eficiencia y el coste sean óptimos.

Los tres reactores estudiados son el reactor adiabático, el reactor tipo quench que se trata de una variante del reactor adiabático, y el reactor isotérmico. Cada uno de los tres posee características que lo hacen eficiente para este proceso. Seguidamente se van a plantear las características de estos tres tipos de reactores con el fin de elegir el más favorable.

En cuanto a los reactores adiabáticos, existen diversos tipos. El término adiabático, es usado para referirse a un proceso en el cual no hay transferencia de calor. En este trabajo se va a considerar un reactor Lurgi como reactor adiabático. Se trata de un modelo unidimensional no isotérmico de un reactor multitubular. Se consideran los siguientes datos de operación (según Chen et al., 2011) en la Tabla 6.

Tabla 6. Datos de operación del reactor Lurgi (Chen et al., 2011)

Reactor		Corriente de alimento		Flujos individuales en la corriente de alimento [kg/h]	
Diámetro tubos [m]	0,04	Temperatura [°C]	225	CO	10727,9
Longitud tubos [m]	7	Presión [bar]	69,7	CO ₂	23684,2
				H ₂	9586,5
Número de tubos	1620	Flujo molar [kmol/h]	6264,8	N ₂	8072
				CH ₄	4333,1
ϵ [m ³ /m ³]	0,285	Flujo másico [kmol/h]	57282,8	Metanol	756,7
				H ₂ O	108,8
Coeficiente de transferencia de calor U [J/s.K.m ²]	118,44	Flujo volumétrico [m ³ /h]	3835,4	Etanol	0,6
				Formiato de metilo	13

Para visualizar la eficiencia de un reactor, se tienen que estudiar las regiones de operación inestables. Para seguir este estudio, vamos a utilizar los datos del modelo de “Chen et al., 2011”. Para determinar estas regiones, se procede en tres etapas. En primer lugar, considerando que existe un equilibrio químico, se analiza que impacto tienen las condiciones de operación. En segundo lugar, como reacción exotérmica, es necesario determinar cómo los efectos calóricos perturban la evolución de temperatura en el reactor. En la Figura 23 se puede observar el diagrama de operación del reactor. En él se aprecian distintas curvas en función de la temperatura.

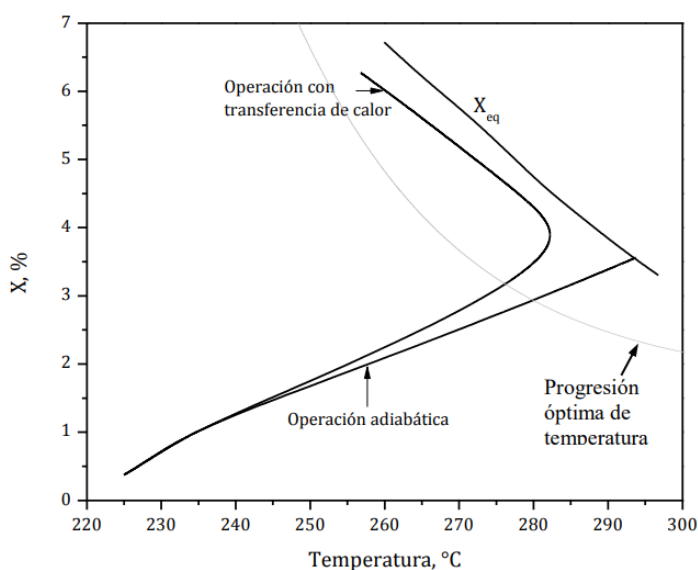


Figura 23. Diagrama de operación del reactor Lurgi de producción de metanol [41]

En el caso de la operación adiabática, se llega a un límite muy bajo de conversión final de 3,55%. La inclinación de la recta depende de los inertes presentes en la mezcla. Sin embargo, esta limitación puede tener soluciones como el uso de otra variante de reactor. Los reactores tipo quench, cuya característica es la refrigeración en multietapas es una alternativa muy prometedora como solución al problema. Esto es porque el punto caliente de la reacción entorno al 251°C (Chen et al., 2011) y el límite de aplicabilidad del catalizador son muy cercanos, es muy adecuado enfriar el sistema, aumentando así la distancia entre ambas temperaturas. Por lo tanto, al regular el punto de enfriamiento con este sistema, el reactor trabajará de la manera más óptima, regulando de la misma manera la cantidad de catalizador en el reactor. [41]

Sintetizando, el reactor adiabático tipo quench que contenga un catalizador de Cu/ZnO/Al₂O₃ es una muy buena opción para la producción de metanol. El diagrama de bloques del proceso de producción sería el siguiente.

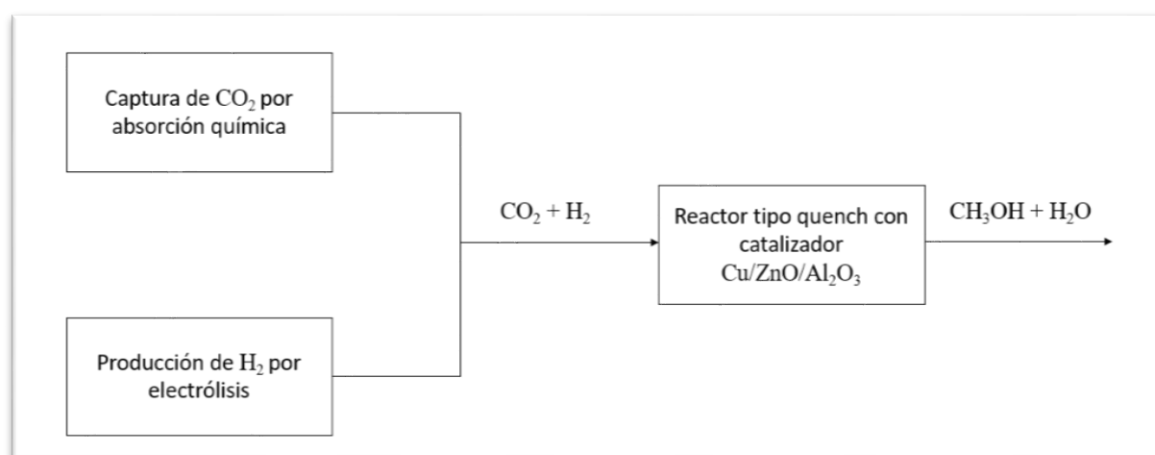


Figura 24. Diagrama de bloques del proceso de producción de metanol

DOCUMENTO N°2:
ESTUDIO ECONÓMICO

V-Análisis económico

En este apartado se elaborará un análisis económico de este proyecto. El aspecto económico de cualquier proyecto es lo que al final va a determinar si es rentable o no y por lo tanto si es conveniente seguir adelante con el mismo. En este análisis se va a realizar la estimación económica para cada año de operación de la planta.

5.1 Coste de producción

Anteriormente en el estudio, se estimaron los siguientes coste de producción de captura de dióxido de carbono y de producción de hidrógeno.

Tabla 7. Costes de producción de la captura de CO₂ y de la producción de H₂

	Precio	
Captura CO ₂	54	€/ton
Producción H ₂	4,41	€/kg

Estos datos se sacaron de la IEA (International Energy Agency) y se basan en los datos actuales. El precio en cualquier ámbito es variable en función de la oferta y la demanda. En el caso de la captura de CO₂, se estima que el precio será cada vez más bajo dado que las tecnologías de captura se irán desarrollando, provocando así una disminución del coste.

En el caso del hidrógeno, en este estudio se ha obtenido un precio de producción de 4,41 €/kg. En términos generales, el precio de producción y el precio de mercado suelen ser similares, pero siempre existe una diferencia. Según el PNIEC, el precio del hidrógeno verde oscila entre 3-8 €/kg. Esto significa que cuando el precio del mercado se encuentra por debajo de 4,41 €/kg, nuestra producción de hidrógeno no sería rentable. Sin embargo, cuando el precio de mercado del hidrógeno esta por encima de esa cifra, nuestra instalación sería rentable. Es preciso mencionar que el precio de mercado del hidrógeno, suele estar en un promedio de 7-8 €/kg en Europa, por lo que nuestra instalación es rentable.

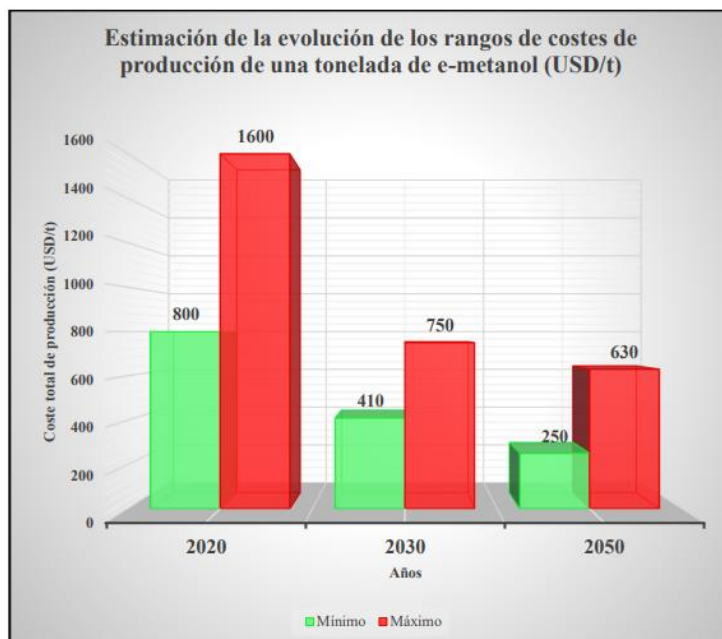


Figura 25. Estimación de los costes de producción de metanol verde FUENTE: IEA

Por otra parte, el precio de mercado del metanol verde oscila entre 225-560 €/ton, lo que sería inferior a nuestra planta. Esto representa otro dato adicional que demuestra que actualmente esta planta de metanol verde no sale rentable.

5.2 Coste del catalizador

El catalizador escogido para este estudio es el catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃. El precio a nivel industrial de este catalizador puede variar. Se estima que su coste es de alrededor de 95,2 €/kg (según Pérez-Fortes 2016). Para un correcto funcionamiento del reactor, se debe de introducir en el una cantidad determinada de catalizador, sabiendo que, si se introdujese más o menos cantidad de la estipulada, el reactor podría sufrir daños y su rendimiento sería menor. Según la “Global CO₂ Initiatives 2018” se necesita 0,0934 kg_{cat}/tCH₃OH producido. A partir de este dato, en función de la cantidad de metanol que se desee producir, se deberá comprar la cantidad adecuada de catalizador. Por ejemplo, para una producción anual de 100 000 toneladas de metanol, serán necesarios 934 kg anuales de este catalizador.

5.3 Mano de obra

Para este apartado se han extraído datos de la fuente oficial IRENA. Se recuerda que para calcular estos parámetros se deben realizar estimaciones ya que se trata de un estudio experimental. En la **Error! Reference source not found.** se presenta la tabla de resultados obtenida y cuyos parámetros se han extraído de IRENA. Para el cálculo de trabajadores se utiliza la ecuación de Alkayat-Gerrard.

$$N_{OT} = \sqrt{6,29 + 31,7N_p^2 + 0,23N_{np}}$$

Siendo:

- N_{OT} : número de empleados trabajando en un momento dado
- N_p : número de operaciones que involucran partículas sólidas
- N_{np} : número de operaciones que no involucran partículas sólidas

Es una manera de calcular este parámetro en este tipo de proyectos que resultan ser tan específicos.

Tabla 8. Coste de mano de obra. Fuente: IRENA

Tipo de trabajador	Número de trabajadores	Coste laboral por trabajador [€]	Coste total [€]
Operarios	19	50.648,36 €	962.318,84 €
Supervisor	2	63.310,45 €	126.620,90 €
D. Ingeniería	1	75.972,54 €	75.972,54 €
D. General	1	91.167,05 €	91.167,05 €
Total	-	-	1.256.079,33

5.4 Ingresos

La estimación de los ingresos del metanol producido se hará para una vida útil de la central de 20 años. El metanol producido será vendido a precio de mercado en el momento de la producción. Al ser todavía una tecnología muy reciente, su precio resulta ser

elevado, pero se estima que su precio disminuirá a lo largo del tiempo. Según la “Agencia internacional de la energía (IRENA)”:

- En 2018: el precio del metanol verde ascendía a un valor de entre 755 €/t y 1490 €/t. El número de centrales de producción de metanol verde es todavía muy escaso.
- En 2030: se estima que el precio del metanol verde disminuirá debido al aumento de la producción de H₂ renovable y de la captura de CO₂. El precio oscilaría entre 377 €/t y 690 €/t.
- En 2050: el metanol verde ya va a ser una parte importante en cuanto a combustible y su precio sería de 230 €/t y 580 €/t.

En nuestro estudio, si la cantidad deseada de metanol producido es de 3000 toneladas, la evolución del ingreso monetario de la central es el siguiente.

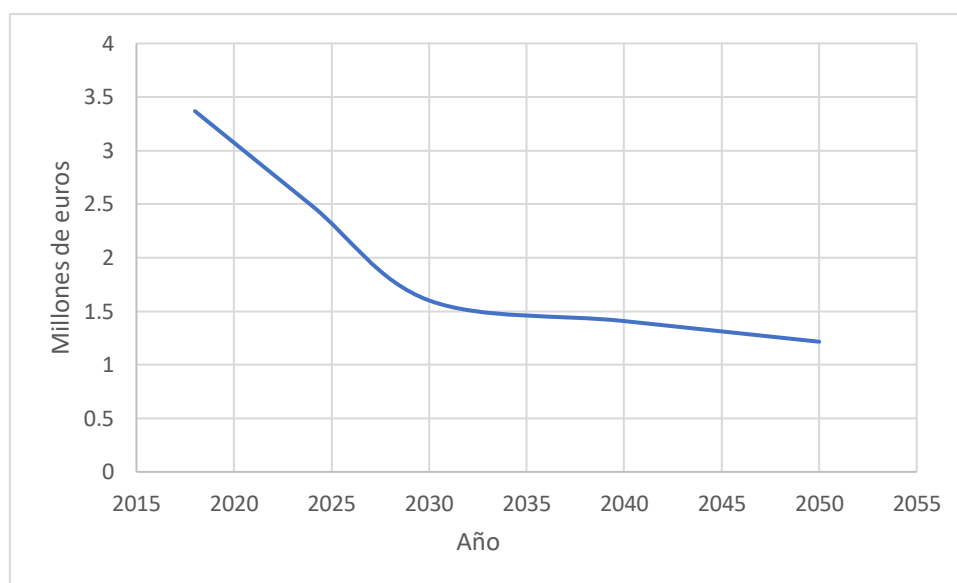


Figura 26. Evolución de los ingresos en millones de euros de la central

5.5 Estimación del VAN y la TIR

El Valor Actual Neto (VAN) y la Tasa Interna de Retorno (TIR) son dos herramientas financieras fundamentales para estimar la rentabilidad de un proyecto. El VAN representa la diferencia entre el valor presente de los flujos de efectivo futuros generados por el

proyecto y la inversión inicial. Un VAN positivo indicaría que la rentabilidad del proyecto es buena y que las inversiones realizadas quedan amortizadas, un VAN negativo indicaría lo contrario. Por su parte, la TIR es la tasa de descuento que hace que el VAN sea igual a cero.

El estudio del VAN y de la TIR se ha realizado en función al parámetro del crédito del carbono. Se trata de un certificado intercambiable que permite al que lo posee de emitir una cantidad de CO₂ dada. Cada crédito de carbono permite la emisión de una tonelada de CO₂. En la Unión Europea, los créditos de carbono son controlado por la EU-ETS (European Union Emissions Trading System). En la **Error! Reference source not found.** se estima el valor del VAN, de la TIR y del año en el que se amortizaría la inversión, en función del número de créditos de carbono. Nuestro caso, correspondería con la primera fila (sin crédito de carbono), ya que nuestro fin es producir metanol verde, con cero emisiones. Podemos observar que la inversión tardaría mucho tiempo en amortizarse, y que por lo tanto no saldría rentable. Sin embargo, una solución a esto podría ser la producción del metanol azul (al menos los primeros años a que se amortice la inversión) para posteriormente producir metanol verde cuando esta tecnología se encuentre más desarrollada. Hoy en día es un proceso económicamente muy inestable.

Tabla 9. Cálculo del VAN y de la TIR FUENTE: IRENA

Crédito de carbono (€/t)	VAN (2050) (€)	TIR (%)	PRI (año)
Sin crédito de carbono	-139.971.203,00	-13,21	2154,17
50	-29.999.816,00	-2,01	2050,26
80	43.243.976,00	2,62	2041,69
100	98.052.060,00	5,64	2037,51
120	144.834.526,00	8,03	2035,19

VI-Conclusiones

En conclusión, tras haber realizado nuestro estudio de una planta de producción de metanol verde podemos extraer varias conclusiones. Frente a la transición energética tenemos que enfrentarnos a numerosas dificultades.

En cuanto al metanol como combustible alternativo a los combustibles fósiles, resulta favorable para la transición energética. Sin embargo, hay que hacer frente a distintos problemas que presenta. La tecnología de captura de CO₂ elegida resulta muy favorable ya que se trata de una tecnología muy avanzada e instaurada en la industria.

Por otra parte, el proceso de electrólisis del agua para la producción de hidrógeno es muy adecuado para obtener hidrógeno renovable. Aunque la fuente de energía y la localización de la planta siempre presentan inconvenientes ya que encontrar ubicaciones con ambas facilidades resulta algo difícil.

En cuanto al proceso de producción de metanol, el aspecto técnico ha quedado resuelto. La elección de un reactor tipo quench junto con un catalizador Cu/ZnO/Al₂O₃ resulta muy beneficioso ya que el reactor quench aporta una eficiencia al proceso óptima.

Sin embargo, el gran problema en este estudio es el coste económico que supone una planta de estas características. El estudio económico indica que hoy en día con la tecnología que tenemos, no saldría rentable llevar a cabo un proyecto como este, ya que el tiempo de la amortización de la inversión supera por mucho los años de vida útil de la central. La solución que se podría plantear es una central que produzca un porcentaje determinado de metanol renovable junto con metanol azul, que no es del todo renovable. Con esta opción, seguiríamos reduciendo las emisiones de gases de efecto invernadero considerablemente con respecto a los combustibles tradicionales, y seguiría siendo una opción adecuada para la transición energética. En el futuro, se conseguiría llevar a cabo una planta de producción de metanol verde en su totalidad.

Bibliografía

- [1] FRAGA, A. Q. (2017). *SISTEMAS DE CAPTURA DE CO2*. Universidad Da Coruña.
- [10]. (s.f.). *Análisis de los sistemas de refrigeración solar por adsorción*. Sistemas de adsorción.
- [2] Elizabeth Ayala Blanco, F. M. (2019). Tecnologías de captura de CO₂ de postcombustión de gas natural. *MET&FLU 2019*, 22-32.
- [26]. (2016). *Electrólisis PEM de baja temperatura y sus aplicaciones industriales*. Universidad de Sevilla.
- [3] León, J. d. (s.f.). *Tecnologías de captura de CO₂*. Obtenido de http://www.lifeco2intbio.eu/images/docs/Captura_CO2.pdf
- [4] Zaragoza, U. d. (Marzo de 2015). *Captura de CO₂ en procesos postcombustión*. Obtenido de https://www.gecarbon.org/boletines/articulos/BoletinGEC_035_art2.pdf
- [5] SALDIVAR-ESPARZA, S. (2017). *Revista de Ciencias Naturales y Agropecuarias*, https://www.ecorfan.org/bolivia/researchjournals/Ciencias_Naturales_y_Agropecuarias/vol4num12/Revista_de_Ciencias_Naturales_y_Agropecuarias_V4_N12_4.pdf.
- [6] B. Morero, M. C.-M. (2011). *COMPARACIÓN DE DIFERENTES SOLUCIONES DE AMINAS PARA LA PURIFICACIÓN*. Argentina: ISSN 0329-5184.
- Alvarez, J. N. (2016). *Procesos de adsorción para la captura de CO₂ en corrientes de biogas*. Oviedo.
- Cruz, J. D. (2018). *Separación y captura de CO₂ mediante una membrana zeolítica*.
- demografico, J. M. (s.f.). *Colores del hidrógeno*. Obtenido de <https://www.miteco.gob.es/es/energia/hidrocarburos-nuevos-combustibles/hidrogeno.html#:~:text=Hidr%C3%B3geno%20amarillo%3A%20hidr%C3%B3geno%20generado%20a,mediante%20un%20proceso%20de%20electr%C3%B3lisis>
- Emerson. (s.f.). *Hidrógeno descarbonizado*. Obtenido de <https://www.emerson.com/es-es/esg/environmental-sustainability/hydrogen-value-chain/decarbonization>

- Fuentes, [. A. (2021). *Clasificación de las tecnologías de captura de CO2*.
- gold, [. b. (s.f.). *Hidrógeno verde a partir de agua de mar*. Obtenido de <https://www.bluegold.es/es/hidrogeno-verde-a-partir-de-agua-de-mar/>
- Gomez, [. M. (2015). *Región de Inestabilidad y Optimización de las Condiciones de producción de metanol en un reactor Lurgi*.
- hidrógeno, [. T. (s.f.). *IMET Chile*. Obtenido de <https://imetchile.cl/tecnologias-para-produccion-de-hidrogeno/>
- Iberdrola, [. (s.f.). *Iberdrola*. Obtenido de <https://www.iberdrola.com/sostenibilidad/electrolizador>
- IEA, [. (s.f.). *IEA*. Obtenido de *CCUS technology innovation*: <https://www.iea.org/reports/ccus-in-clean-energy-transitions/ccus-technology-innovation>
- Institute, [. M. (s.f.). *Methanol Institute*. Obtenido de <https://www.methanol.org/the-methanol-industry/>
- Investigación, [. A. (s.f.). Obtenido de Ministerio de Ciencia, innovación y universidades: <https://www.aei.gob.es/ayudas-concedidas/ayudas-destacadas/proyecto-idi-prueba%20concepto-2021-explotacion-matematicas>
- Korhonen, S. T. (s.f.). *Structure and stability of formates and carbonates on monoclinic zirconia A combined study by density functional Theory and infrared spectroscopy*. J Phys Chem.
- Lamarca, [. D. (2013). *Integración de las tecnologías de captura de CO2 en sistemas de gasificación*.
- Library, [. W. (s.f.). *GDCh*. Obtenido de <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201812292>
- Loos, [. M. (s.f.). *Carbon dioxide capture and storage*. UNEP.
- Luyben, W. (s.f.). *Design and control of a methanol reactor/columns process*. Ind. Eng. Res.
- Martín, [. I. (2021). *Diseño y Simulación de una planta de producción de metanol a partir de biomasa*. Valladolid.

- Motta, [. A. (2020). *Estudio de factibilidad técnico-económica de un sistema de generación híbrido para zonas no interconectadas de Colombia*.
- Núñez-Caraballo, [. A. (2015). *Proceso de recuperación de CO₂* . ICIDCA.
- Pérez, [. C. (2018). *Estudio de viabilidad de una unidad de producción de metanol a partir de gas de síntesis*. Cartagena.
- Repsol, [. (s.f). *Repsol*. Obtenido de <https://www.repsol.com/es/energia-futuro/futuro-planeta/electrolizador/index.cshtml>
- Sanz, [. S. (s.f). *Sistemas de captura de CO₂*. Escuela Técnica Superior de Ingeniería.
- ScienceDirect, [. (s.f). *ScienceDirect*. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926860X18300942>
- SynerHy, [. (s.f). *SynerHy*. Obtenido de <https://synerhy.com/2022/02/metodos-de-almacenamiento-del-hidrogeno/>
- Tejedor, [. A. (s.f). *Química Orgánica Industrial*. Obtenido de <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-04.php>